República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0710109-0 A2**

*BRPI0710109A2*

(22) Data de Depósito: 29/03/2007
**(43) Data da Publicação: 02/08/2011**
**(RPI 2117)**

***(51) Int.Cl.:***
**C08G 18/28 2006.01**
**C08G 18/38 2006.01**
**A01N 25/28 2006.01**
**B01J 13/16 2006.01**

(54) Título: **MICROCAPSULAS COM POLÍMEROS ACETILENOS CARBAMIDE-POKYEUREA E DECORRENTES FORMULAÇÕES PARA LIBERAÇÃO CONTROLADA**

(30) Prioridade Unionista: 30/03/2006 EP 06006748.5

(73) Titular(es): Gat Microencapsulation AG.

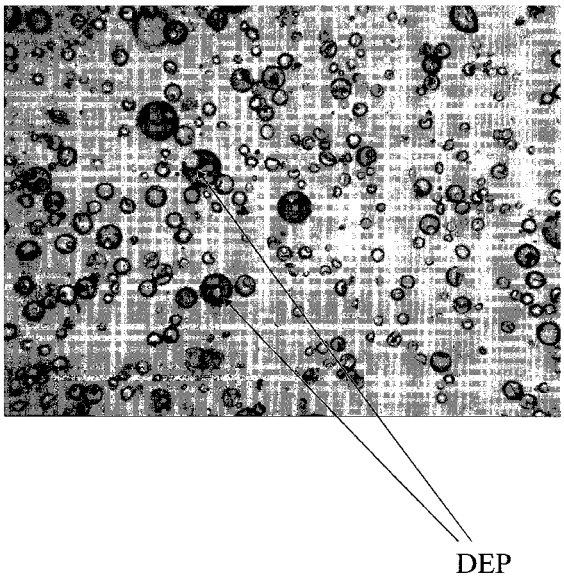
(72) Inventor(es): Bárbara Gimeno Sierra, Miguel Gimeno Sierra, Victor Casaña Giner

(74) Procurador(es): Security, Do Nascimento Souza & Associados Propriedade Intelctual Ltda.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007002810 de 29/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/112934de 11/10/2007

(57) Resumo: Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada" sendo a presente invenção se tratar de um processo de polimerização de Interfacial alternativo de microencapsulation, microcapsule produziu disso, agrochemícais de microencapsulated, pharmaceuticals, catalisadores e materiais de transferência de fase, e formulações disso, por meio de microcapsules e começando materiais com a participação de derivado de carbamide de acetileno na estrutura final do microcapsules parede.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada"

Descrição

A invenção presente se trata de um processo de polimerização de interfacial alternativo de microencapsulation, microcapsule produziu disso, agrochemicals de microencapsulated, pharmaceuticals, catalisadores e materiais de transferência de fase, e formulações disso, por meio de microcapsules e começando materiais com muito mais baixo perfil toxicológico que materiais de microencapsulation habituais, e com a participação de derivado de carbamide de acetileno na estrutura final do microcapsules' parede.

Campo da invenção

Esta invenção se trata de microencapsulation de polímero para controlado liberte de ingredientes ativos e formulações que contêm microcapsules.

Estado da Técnica

O problema se dirigido na invenção presente é prover um microencapsulation alternativo processe, e microcapsules disso, para entrega controlada de agrochemicals (ou outras combinações com estruturas relacionadas com todos os tipos diferentes de agrochemicals' estruturas para qualquer processo satisfatório, também materiais de mudança de fase - PCMs -, tintas, materiais de thermosetting e catalisadores) de tal um modo que os riscos associaram com a produção e o próprio produto é diminuído (por meio de usar parede que forma materiais com mais baixa toxicidade comparada com processos industriais presentes) enquanto o microcapsules produziram disso (e o microcapsules formulado) controle a taxa de liberação de um modo satisfatório para uma própria funcionalidade.

Métodos de Microencapsulation para a entrega de agrochemicals são conhecidos desde tarde 40. métodos Físicos, separação de fase e reação de interfacial são os três procedimentos principais para microencapsulation. A polimerização de interfacial mais próspera para microencapsulation de agrochemicals foi desenvolvida em mais cedo 70 através de Scher et al. (Stauffer Companhia Química), e muitas patentes do grupo de Stauffer (Zeneca posterior, então ICI e hoje em dia Syngenta) foi concedido baseado em modificações do mesmo conceito inicial, isto é, a formação da parede de um microcapsule de polyurea para incluir substâncias químicas.

A invenção presente inclui vários aspectos. Neste caso, o campo requer o synergistic ou combinou efeitos de muitos parâmetros, enquanto começando com o reactants, os materiais a ser encapsulados até as

modificações finais para industrially definitivo formulações aplicáveis, especialmente em agricultura, para própria funcionalidade final.

i) nós descobrimos um processo industrial de microencapsulation antes do que nunca foi ensinado, isso inclui o uso de pelo menos um isocyanate aromático, e pelo menos um isocyanate de aliphatic e pelo menos um carbamide de acetileno derivado (ACDs) de fórmula (eu) como parede que forma materiais.

ii) Os materiais inclusos em nosso microcapsule tenha uma taxa de liberação particular, em algumas incorporações que são mais benéfico que produtos comerciais atuais, e em algumas incorporações que são uma alternativa (menos tóxico) para processos atuais, variando de liberação de jejum (por exemplo, lambda-cyhalothrin), liberação mantida, (por exemplo, flurochloridone, clomazone) e praticamente nenhuma liberação, por exemplo (ceras de mudança de fase).

iii) As formulações de agrochemical descritas nisto são modernas e funcionalmente aceitáveis, enquanto significando isso podem ser uso no campo como formulações de microencapsulated atuais está sendo atualmente usado, com a mesma maquinaria, precauções e procedimentos para os que o fazendeiro é usado, ou o mesmo uso em tecidos e camadas para PCMs (materiais de mudança de fase), ou o mesmo uso em reações para catalisadores de microencapsulated como os catalisadores de microencapsulated atuais.

iv) podem ser usadas formulações Secas do microcapsules para microencapsulation de PCMs, incorporando à fase de óleo encera ou óleos com derreter pontos na gama de 0 a 50 °C (isso pode constituir o único solvente de óleo) ou dispersando os materiais sólidos em uma fase de óleo apropriada, também para catalisadores e materiais de thermosetting,

Nota que nós recorreremos a Acetileno Derivado de Carbamide com o acrônimo ACDs.

Nós recorreremos a formulações de microcapsules em agricultura para qualquer amável de formulações de agrochemical que contêm microcapsules, e não só para a Suspensão de Cápsula" comum" (CS) formulações. Exemplos Non-limitando são isso debaixo de nosso termo a "formulação de microcapsule" é suspoemulsions, como também grânulos de dispersable de água que contêm microcapsules, suspensões de óleo onde no óleo são misturas de agrochemicals (pelo menos um microencapsulated), etc. Também, é evidente que nossa invenção permite a combinação de microcapsules que inclui um ou ingredientes mais ativos com outro non-microencapsulated ingredientes ativos na mesma formulação.

Nossa invenção difere com consideração a arte anterior nisso:
Há um adicional um agente de cruz-polimerização essencial que dá características sem igual ao microcapsules, isto é, derivado de carbamide de acetileno (ACDs).
O ACDs provocam mudanças drásticas na permeabilidade de parede de cápsula a baixas concentrações (começando a 0.05 a 5% de formulação total)
A parede de polímero não é uma parede de polyurea (já reivindicou em muitas patentes diferentes), bastante um carbamide de polyurea-acetileno parede derivada (nunca descobriu antes).
Esta parede apresenta um parâmetro adicional - com respeito a arte anterior - controlar a permeabilidade da parede do microcapsule, isto é, a relação ACD/isocyanates, determinou experimentalmente.
Há a necessidade (não a opção) somar um primeiro catalisador para a formação do polyurea une, porque o microcapsules são restringidos ao uso de isocyanates de aliphatic e isocyanates aromático (isso são menos reactive) preferivelmente dialkyltin ester ácido gorduroso.
A evitação de isocyanates altamente tóxico como esses descritos em patentes prévias (como TDI) é permitido graças à combinação moderna de isocyanates menos tóxico capaz formar parede de polyurea, ACDs cruz-linkers e catalisadores adaptaram para nosso processo, e a habilidade para terminar isocyanate funcional se agrupa unreacted.
Os materiais diferentes a ser encapsulados, produtos de reação, catalisadores e química envolveram, tempos e reações de temperatura estão em umas características sem igual inteiras.
Nós podemos encapsular com nosso processo qualquer substância química que não é nenhum reactive de intrinsically com os grupos funcionais dos materiais de parede, enquanto sendo isto pertencendo a qualquer tipo químico estrutural, como longo eles não reagem com a parede que forma materiais e o tamanho molecular, habilidade ser dissolvido, espalhado ou usado puro é satisfatório.
Materiais de microencapsulation usados habituais e mundiais para muitas formulações agrícolas (mundialmente vendeu em quantias altas, por exemplo, Karate® Zeon - Syngenta -) use como uma parte da parede o altamente humano-toxicant e carcinogenic compõem 2,4-toluenediisocyanate (TDI), CAS #[584-84-9]. Em nossas incorporações preferidas nós fazemos uso de isocyanates com perfis toxicológicos altamente reduzidos que o TDI mencionado, por exemplo m-TMXDI, CAS #[2778-42-9], vendido como TMXDI® por Cytec. Merecedor para nota, TMXDI foi refletido alguma vez dentro um significante - se

quaisquer nada - uso industrial disto no campo de microencapsulation de líquidos qualquer agrochemicals, também não para outro microencapsulations. Como leitura em webpage de CYTEC resinas de TMXDI" são geralmente usadas na indústria de estampagem, e encapsular e proteger eletrônica, placas de circuito impresso de casaco, e adere "filtros de selo. Isto faz a combinação de isocyanates com ACD absolutamente romance e não óbvio.

Debaixo de uma mesa de comparação de diferenças toxicológicas entre TMXDI e TDI (MSDS de acordo de Sigma-Aldrich e CYTEC).

| EFEITOS TÓXICOS | TDI | TMXDI |
|---|---|---|
| cancer | carcinogenic (Ames test)<br>IARC carrcinogen 2B<br>CMR Cat. Carcinogen 3 | not carcinogenic (Ames test) |
| acute inhalation toxicity ($LC_{50}$) | 10 ppm for 4 h – mice | 27 ppm for 4 h -mice |
| pulmonary sensitization in guinea pigs | Yes | no |
| affects respiratory system in humans at long term (3 y) | Yes | no |
| Flash point | >132 °C | >153 °C |
| storage | need to store under nitrogen | only required to be stored at T < 80°C |

Assim, separadamente forma que resolve o problema para criar microcapsules com permite uma taxa de liberação costurada de substâncias químicas, nesta invenção nós melhoramos o perfil toxicológico do microcapsules (e formulações disso). Importante a menção, não completam regularmente por completo os processos de microencapsulation de arte anteriores, então o resto de unreacted de isocyanates é uma periculosidade para os fim-usuários. Não só o uso de ACD reduz o conteúdo de isocyanates de unreacted. Ao mesmo tempo, qualquer isocyanate de unreacted apresentam na hora de uso do microcapsules' formulação - ou na parede ou dispersed/dissolved na própria formulação - é de muita mais baixa toxicidade (por exemplo, vs de TMXDI. TDI).

EUA 4,285,720 (originalmente enchido em 1973 através de Scher et al., Stauffer) - incluiu aqui por completo através de referência -, espetáculos o processo básico de um microencapsulation de interfacial. Outras patentes mais novas não ensinam mais que este documento em consideração nossa

invenção nova. Em EUA 4,285,720 um processo de microencapsulation é reivindicado com cápsulas de polyurea sem adição de um segundo reactant, provendo uma fase orgânica - com um material de immiscible de água ser microencapsulated - e um polyisocyanate orgânico em uma fase aquosa contendo uma solução de água um surfactant e um colóide protetor e aquecendo, ao que disse água-immiscible material é encapsulado dentro de polyurea discreto documentos anexos capsulares. Nenhuma menção de ACDs é terminada. Além disso, um catalisador pode ser optionally somaram para acelerar a reação, disse catalisador que é alkyl estanhe acetato. Em nossa invenção um catalisador do tipo de ester de lata de alkyl (preferivelmente um esther de dibutyl) é precisado.

EUA 4,874,832 descreve microencapsulation processam com isocyanates de aliphatic, mas combinou com polyols de polyether para formar poliuretanas. Patentes EUA 4,417,916 e EUA 4,874,832 explicam microencapsulation em detalhes com isocyanates de aliphatic, mas não combinou com derivado de carbamide de acetileno. EUA 5,925,595 descobre o uso de TMD e PAPI, e a influência de TMXDI na taxa de liberação quando o posterior é incluído na mistura de isocyanates. Porém EUA 5,952,595 de um modo significativo porque a parede que forma materiais precisa do uso de um polyamine (indicou na descrição e também nas incorporações onde sempre um amine é usado): em nossa invenção nós precisamos a todo o uso de um polyamine para formar a parede de polyurea, uma tremenda diferença com a invenção presente ambos relativo ao processo químico e a estrutura final e características do microcapsule. Além disso EUA 5,925,595 não menciona o uso de ACDs.

Um romance essencial e aspecto inventivo de nossa invenção são o uso para a síntese da parede do microcapsule de ACDs. A existência dos próprios panfletos de ACDs (por exemplo, Powderlink® 1174, de CYTEC) ensine longe dos usar em um processo de microencapsulation, baseado na baixa reatividade deles/delas e a necessidade de iniciadores especiais e exigências de temperatura, e a necessidade de hydroxyl adicional se agrupa para a reação deles/delas.

Em WO 92/13448 (equivalente de EP 571396 e EUA 5,332,584) é declarado que podem ser feitos polímero de aminoplast para seu uso em microencapsulation com tipos diferentes de combinações, isto é,: formaldeído de urea, formaldeído de melamine, formaldeído de benzoguanamine e carbamide de acetileno (glycoluril -) formaldeído. Porém naquele documento não é mencionado qualquer um sugestionado o uso de qualquer isocyanate implicitamente componha para para parte da parede do microcapsule em combinação com qualquer urea, melamine,

formaldeído de glycoluril de benzoguanamine, como nós fazemos nesta invenção (reivindicação 1 independente e reivindicação 4 dependente de EP que 571396 B1 se trata do único uso de combinações de aminoresin, sem isocyanates).

No curso de nossa pesquisa descobrimos nós que bem fora com respeito ao que foi descoberto em arte anterior e em um extremamente modo de surpressively, que nós pudéssemos introduzir ACDs em uma parede de polyurea e ao mesmo tempo, usando uma combinação de isocyanates (na incorporação preferida, PAPI e TMXDI) menos tóxico que a mistura convencional PAPI e TDI.

Há documentos que ensinam longe da solução que nós inventamos. Arte anterior adicional pode ser exemplarized por EUA 5,563,224. Lá é descoberto o uso de combinações (inclusive ACDs) ancorar protectants de UV para a produção de plásticos, precisando do ACD (ser reactive para ancorar estes protetores de UV) o uso de ácido sulfúrico. Na mesma patente, é declarado claramente que o monomers de carbamide de acetileno para ser reactive devem estar em condições de ácido fortes e debaixo de calor. Provavelmente, em nosso processo, o potencial químico precisado precisado para a ativação do ACDs é provido pelo isocyanate de ego excitou and/or estatal o aumento localizado de temperatura da reação de isocyanate de exotermic. Deve ser citado que EUA 5,563,224 não recorre em qualquer exemplo a polímero para seu uso no particular e campo muito específico de microencapsulation. Em nossa invenção nós não usamos ácidos fortes qualquer aquecimento forte (isso poderia destruir os ingredientes ativos para encapsular).

Os documentos seguintes foram citados no Relatório de Procura europeu Estendido, e é discutido relativo à novidade e passo inventivo em frente a nossa invenção. DD 108760 (Makower et al., 1974) descobre ACDs que de um modo muito restritivo (ethoxylates) poderia representar algumas de nossas combinações (eu) e além disso para campos bem distante de microencapsulation, como pedaços grandes de materiais de plástico. Nenhuma menção de combinação para formar microcapsules de polyurea é feita. WO 92/13450 (ICI, 1992) descobre em reivindicação 1 só-polyurea combinações que são formadas pelo processo de reagir isocyanates para formar paredes de polyurea sem adição de um segundo reactant, enquanto ensinando assim longe da inclusão de ACDs. EUA 4889719 (Ohtsubo et al., 1989) descobre uma composição de insecticidal de microencapsulated que inclui um inseticida de organophosphorous encapsulada em uma parede formada de um polyurea; porém nenhuma sugestão sobre forma um polímero combinado com ACDs está presente.

Mais adiante, EUA 4889719 ensina longe da combinação de um isocyanate aromático e um isocyanate de aliphatic como fazemos nós (col. 1, ln. 38-40: misturas de aromático e não são preferidos isocyanates de aliphatic, porque a diferença de taxa de reação entre eles não produz uma parede homogênea prontamente). Os inventores acharam que este não é o caso que outorga nossa invenção, desde que nós adquirimos uma parede muito homogênea, e, além disso, um tamanho de partícula muito homogêneo do microcapsules. EUA 4458036 (Fesman et al. 1984) transações com poliuretanas com ACDs incorporaram, em um campo distante como retardants de chama, em forma de espumas, e não em estruturas microscópicas como microcapsules. Entre os milhares de reações possível ser executado para formar plásticos ou espumas (em EUA 4458036, colchões, tapeçaria, almofada) aquele documento não provê qualquer indicação que o ACDs poderia ser combinado com polyureas para formar microcapsules. A estrutura macroscópica dos polímero descoberta em EUA 4458036 não conduz a esferas homogêneas de polímero de polyurea-ACDs, qualquer um é enfrentado qualquer aplicação dos polímero citados no campo de microencapsulation. EUA 3766204 (MathewC,US et al., 1973) também transações com campos remotos como polyesthers, alkyd resina e poliuretanas, lubrificantes e superfície os agentes ativos. Além disso, o ACDs descobriu nisso é absolutamente diferente desses reivindicados em nossa invenção. Não há nenhuma sugestão por que a cadeia de ethoxylated deveria ser desconsiderada de combinações descobertas em EUA 3766204 para chegar ao ACDs reivindicado, e muito menos os escolher como participantes em uma parede de polyurea-ACD para microcapsules. É notável que em um campo de interesse crescente como microencapsulation, o ACDs foram descobertos nunca para ser usados (nem mesmo como uma mera possibilidade) em microcapsules.

Merecedor notar é que o aquecimento precisou para processos de microencapsulation (incluindo o nosso) às vezes pode ser mais alto que o limite de máximo da estabilidade da substância química encapsular. Isto acontece por exemplo, no particular de pyrethroids onde são aumentadas algum enantiomeric de undesired ou diasteroisomeric ou formas isômeres devido à temperatura. Para esses casos percebemos nós que a adição de antioxidantes pode prevenir este isomerization. Em primeiro lugar, não é óbvio que um antioxidante pode prevenir isomerization (há muitos caminhos químicos nos quais uma molécula poderia ser isomerized) e segundo, a idéia de incorporar antioxidantes em uma fase de óleo nunca foi descoberta para o caso de isomerization de pyrethroids. Em virtude de

nosso processo, nós podemos somar óleo antioxidantes solúveis (por exemplo, BHT - butylhydroxytoluene -, BHA - butylhydroxyanisol - ou misturas disso) diretamente para nossa fase de óleo. Em um exemplo particular, uns 0.05% de BHT e 0.01% de BHA (com respeito o por cento de peso total da fase de óleo inteira) pode ser acrescentado a Solvesso 200 que ao mesmo tempo é o solvente em uma incorporação preferida de microencapsulation de supercyhalothrin (quantidades de BHT, serão usados BHA ou outros antioxidantes conforme as recomendações dos produtores respectivos). Isto previne isomerization de supercyhalothrin que começa a já acontecer a 40 °C a escuridão.

A idéia de somar um material cruz-unindo adicional de baixa reatividade como ACDs (quando comparou aquela reatividade com os componentes de parede de microcapsule de arte anterior, por exemplo, só isocyanates ou aminoplast resina) para a parede de polyurea não é óbvio. Nenhum é esperado que porcentagens pequenas de ACDs possam modificar as características de taxa de liberação do microcapsules entre as gamas precisadas para usos agrícolas, ou o ser útil a catalisadores de microencapsulate, materiais de thermosetting ou PCMs (os casos posteriores que precisam de um conteúdo mais alto de parede que forma materiais até que a taxa de liberação é satisfatória para cada desejou propósito). Morover, o fato que algum ADCs (por exemplo, Powderlink 1174) é sólido, seria desconsiderado chance no princípio, porque é mais conveniente (e a arte anterior mostra para isto) usar materiais líquidos como parede que forma materiais no microencapsulation de interfacial (incorporado na fase de óleo). é possível incorporar ACDs sólido em uma forma espalhada na fase de óleo (por exemplo, por Atlox® ELEPÊ-1 ou ELEPÊ-5 ou ELEPÊ-6) mas nós às vezes vimos isso esta dianteira para uma quantia excessiva de unreacted ACD.

Querendo acrescentar um agente cruz-unindo a uma parede de polyurea modificar paredes de arte anteriores até mesmo, um perito teria escolhido qualquer cruz-unindo o agente mais reactive que ACDs. Foram escritos alguns documentos científicos sobre química e propriedades de ACDs como cruz-linkers, mas nunca recorreu a um método de microencapsulation, bastante em campos bastante distante ser considerado em um processo de microencapsulation (por exemplo, tecido processando, camadas para pinturas de carro, etc). O leitor não deve confundir as propriedades escassamente descritas de ACDs com o romance específico deles/delas e aplicação inventiva em microencapsulation e tem que entender a complexidade envolvida em uma reação cruz-unindo no interphase de um óleo e fase de água, em situ, de dois tipos de isocyanates

e ACDs - longe ser comparável com um filme de plástico que forma ou enverniza reação -. Até mesmo em processos de polimerização descritos nesses campos técnicos distantes com a intervenção de ACDs, o monomers de non-polymerized restante devem ser tirados fora ou afastado do produto final, circunstância que não acontece em nossa invenção. Em particular, polímero que têm poros de tamanho grande relativo (mas não microcapsules como volumes fechados) pode ser formado com carbamide-formaldeídos de acetileno, mas constantemente este espetáculo de processos que o formaldeído de carbamide de acetileno deve ser emulsificado inicialmente em uma fase de água. A química atrás desses processos é bem diferente a isso de nossa invenção.

Descrição detalhada da invenção

O microencapsulation de ingredient(s ativo) em solução (fase orgânica) é polimerização de interfacial usando terminada processa baseado na reação de isocyanates com uns derivado de carbamide de acetileno da fórmula (I). Como o polímero que constitui o parede de nosso microcapsule é moderno, particularmente no campo de microencapsulation, nós dirigimos um jogo de reivindicações ao próprio polímero.

Em particular, o polímero se referido pode ser descrito como um polímero para microencapsulation de água-immiscible material, como um material "primário" para microencapsulate (ou uma mistura de água-immiscible materiais). UM material "secundário" para microencapsulate poderia ser material sólido dispersado na fase de óleo para ser microencapsulated junto com o água-immiscible coformulants de and/or material por razões tecnológicas (surfactant) ou razões protetoras (por exemplo, antioxidantes). é óbvio que os materiais para ser microencapsulated devem ser compatíveis e não reagem nenhum undesirably antes de uso final do microcapsules. O material "primário" para microencapsulate é água-immiscible, significando isto neste caso com uma solubilidade em água abaixam que 750 mg/L às 20°C. Dito polímero reivindicado é formado por meio de uma reação de polimerização de interfacial e incluindo o água-immiscible material(s), caracterizou nisso:

tal polímero é formado pela reação de:

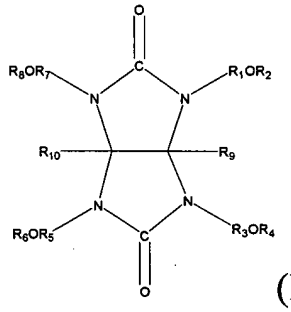
um isocyanate de aliphatic de monomeric

um prepolymer isocyanate aromático

um N, N ", N " ', N " ' alkoxy-alkyl and/or hydroxy-alkyl acetileno carbamide derivado ou misturas de tal compõem onde meios de alkoxy: methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, ter-butoxy, e alkyl significa methy, etilo, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, tert-butyl, segundo-butyl, independly de um ao outro substituíram nitrogênio

e o microcapsules têm um diâmetro mau de 0.3 a 25 μm, preferivelmente entre 0.8 a 15 e 90% do microcapsules tenha um diâmetro abaixar que 100 μm, preferivelmente abaixe que 30 μm, quando medido com um laser difração partícula sizer analisador convencional, diluição habitual prévia em água debaixo de agitação

O mais hydroxyl se agrupa presente no ACD, o mais a reatividade. Nós percebemos que um número excessivo de grupos de hydroxyl por molécula de resultados de ACD substituídos em uma reação mais rápida - apropriado em alguns casos - mas mais difícil ser controlado. O único modo para selecionar o ACD certo para um propósito particular é conferir o resultado da reação experimentalmente e adaptar o tempo de reação (por exemplo, através de increasing/diminishing une a velocidade na qual o emulsificação de gotinhas de óleo está levando lugar and/or aumentando diminuindo a quantidade do catalisador responsável para o polyurea de formação e o catalisador para a incorporação do ACD cruz-unindo). é possível que o alkoxy ou grupos de alkyl sejam mais altos que uma cadeia de 4 átomos de carbono. Em tal caso a parede da cápsula é mais permeável, devido ao tamanho mais alto do agente cruz-unindo. O uso de combinações até 6 átomos de carbono para o alkoxy e alkyl se agrupa então precisa ser reduzido na mistura de parede que forma materiais para evitar uma liberação rápida excessiva. Também, mais hydroxyl se agrupa por exemplo nas causas de ACD um aumento de reatividade que pode ser com certeza apropriado aplicações onde uma estrutura de parede mais apertada é desejada no caso de materiais de mudança de fase (PMCs). Nossa invenção é dirigida a todos os tipos de ACDs, entre a gama de substituents proposta, com consideração da configuração de stereochemical. Normalmente, o uso destas combinações é limitado ao que está comercialmente disponível, mas uma possível purificação de uma certa estrutura de stereochemical em um ACD futuro não privará o uso de tal combinação ser usado como em nossa invenção. Uma estrutura mais definida de tal polímero-participar um ACD (eu) é como segue (Figura 13):




(I)

em que

a) R1, R3, que R5, R7, são, independentemente um para um ao outro, methylen, ethylen, n-propylen, isopropylen, n-butylen, isobutylen, segundo-butylen, tert-butylen e

b) R2, R4, que R6, R8, são, independentemente um para um ao outro, metil de hidrogênio, etilo, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, segundo-butyl, tert-butyl e

c) R9, R10 que é hidrogênio ou hydroxymethyl, mais preferivelmente ambos o substituents que são hidrogênio,

combinações incluindo (eu) todo isômere e configurações de stereoisomeric que podem ser dependendo presentes nos radicais como citado, e sido excluído de combinações (eu) todas as combinações de radicais que não podem formar carbamide de polyurea-acetileno derivado (ACD) polímero quando são reagidos tal ACDs como descrito na invenção presente com uma mistura de isocyanates.

O ACDs são uma parte fundamental da parede do microcapsules final em nossa invenção. Em um processo típico nós temos duas fases, uma fase de óleo e uma fase de água, a fase de óleo é emulsificada na fase de água a 45-70 °C, as reações de polyurea começam a acontecer, é elevada temperatura a 60-90 °C, e o catalisador para fazer reactive o ACDs é colocado - depois que as reações de polyurea comecem a acontecer - na fase de água contínua. Um tempo curando de cerca de 1 a 4 horas é fixo a 50-90 °C.Then um polímero sem igual que constitui o microcapsules' parede é formada no interphase de água-óleo das gotinhas de óleo.

Uma fase de óleo típica de acordo com nossa invenção está composta de:

Monomer aliphatic isocyanate (por exemplo, TMXDI)

Prepolymer isocyanate aromático (por exemplo, PAPI)

Monomer acetileno carbamide (por exemplo lambari-butoxymethyl carbamide de acetileno) (recorrendo a "carbamide de acetileno de monomer" quando o conteúdo em monomers é mais alto que 50% do produto de carbamide de acetileno comercial total: em condições industriais é difícil de ter um puro monomer acetileno carbamide produto)

Solvente (por exemplo, cyclohexanone para dissolver lambari-butoxymethyl carbamide de acetileno)

Ingredient(s ativo) (por exemplo, supercyhalothrin)

Optionally, ingredientes ativos sólidos espalhados (por exemplo, cypermethrin alfa moido a tamanhos de crystall de <5? m e Atlox® ELEPÊ-1)

Optionally, and/or espalhado dissolveram and/or de antioxidantes os protetores de UV

Optionally (por alcançar microcapsules menor' tamanhos) um surfactant

com baixo HLB (por exemplo Atlox® 4912)
A relação da composição é tipicamente a seguinte:
Monomer aliphatic isocyanate: Prepolymer isocyanate aromático de 1:3 a 1:1
Prepolymer isocyanates aromático: Monomer acetileno carbamide de 9: 1 a 4: 1
Monomer aliphatic isocyanates para: Monomer acetileno carbamide de 2: 1 a 5: 1, sendo o a maioria preferiu ração Monomer aliphatic isocyanate: Prepolymer isocyanates aromático: Monomer acetileno carbamide de 3: 6: 1.
Sempre, a fase de óleo é mantida até emulsificação em atmosfera desidratada (por substância química ou meios físicos, como desiccation ou adsorção ou isolamento, e também possível a trabalhar debaixo de atmosfera inerte, com gases preferivelmente CO2, N2, Ele, ou há pouco controlando a umidade relativa do local de reação).
A fase de água contém tipicamente:
Água
Surfactant primário (por exemplo, um copolymer de ethoxylated/propoxylated de alkyl de tipo Symperonic®)
Água solúvel ou polymer(s de dispersable) (por exemplo, polivinilpyrrolidone PVP-30)
Hydrocolloid(s) (por exemplo, Guar colam)
Lignosulfonate(s) (por exemplo, tipo de Kraftsperse®)
Nesta fase, durante o processo de dispersão, a fase orgânica é emulsificada na fase aquosa a uma temperatura de cerca de 45-70 °C. O tamanho de partícula principal da fase espalhada deveria estar na gama de 1-25 μm. Uma vez o tamanho de partícula designado é alcançado o agitador de tosquia alto é parado e o agitador principal (âncora) é ajustado a sua mais baixa colocação para reduzir tensão de tosquia durante aquecer como curando período.
O presente de catalisador na fase orgânica inicia a parede que forma reação que será aumentada além disso aquecendo aproximadamente 60-90 °C. Então é acrescentado o catalisador para a incorporação de ACD à parede de polyurea, (por exemplo ácido de p-Toluenesulfonic dissolveu em um álcool com uma cadeia sem mais longo que 8 átomos de carbono; se um sulfonimide substituído é usado, então, a temperatura de reação deve ser mais alta). O microcapsules são deixados de um a aproximadamente duas horas a 50-90 °C completar terminação de resíduos de isocyanate. Então a mistura é permitida esfriar abaixo, normalmente, se alojar temperatura.

É ajustado o valor de pH da suspensão de microcapsule curada ao pH mais apropriado para a estabilidade e desejou propriedades do agrochemical, com uma 50% solução aquosa de hidróxido de sódio.

Finalmente, modificadores de viscosidade do tipo de barros (por exemplo, zeolites inerte) e hydrocolloids (por exemplo, xanthan colam), são somados sulfato de alumínio e tripolyphosphate de sódio para impedir para o microcapsules de separar da água em armazenamento prolongado devido à diferença de densidade deles/delas. Como um sistema mais amarelo (preferivelmente por razões de economia baseado em carbonato de sódio ou em ácido cítrico) é aplicado para manter a formulação ao pH desejado. Também é interessante, para soluções estar a condições alcalinas, usar carbonato de sódio (ou qualquer outra fonte de íones de carbonato) porque gás carbônico de adsorbs gerou da reação de isocyanates residual com água em armazenamento que previne alguma formação de pressão então nos recipientes de produto finais, situação só esperou em casos excepcionais quando um grupo não foi terminado corretamente.

Qualquer biocide é somado para proteger a formulação de ataque biológico durante a vida de prateleira do produto (preferivelmente do tipo de urea de imidazolidinyl ou outro bacteriostatics convencional, bactericidas ou microbicidas).

O processo, como explicado, começos dissolvendo aliphatic e isocyanates aromático e o ingrediente ativo - eventualmente um surfactant, ou protetor de UV ou antioxidante - em um água-immiscible solvente. O solvente está presente para dissolver o ingredient(s ativo) - a.i. -, no caso que o a.i. é um sólido, ou só prover uma fase de óleo onde o a.i. está presente. Em certos casos, se a quantia de a.i. é bastante alto, e pode dissolver toda a parede que forma materiais, o "solvente" é substituído materialmente pelo a.i. isto, isso age ambos como a.i. e um solvente (sendo esta situação excepcional). O ACD está incorporado na fase de óleo com a ajuda de um segundo solvente, quando precisou. Mais adiante a fase de óleo contém o catalisador que iniciará a parede que forma reações (quando na presença de água). Também, poderiam ser dispersados ingredientes ativos sólidos na fase de óleo. A fase aquosa serve como o médio de portador (fase contínua) para o microcapsules que contendo ingredient(s ativo), mas a fase de água também pode conter espalhado ou pode dissolver ingredientes ativos (por exemplo, glyphosate ou diquat para aplicações agrícolas). A fase de água é preparada por adição de emulsificadores, colóides protetores e outro coformulants dos que têm a função emulsifique as gotinhas de óleo que serão o caroço do microcapsules final e optionally,

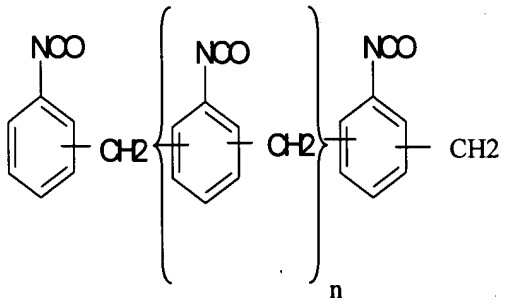
também sirva como coformulants final precisado para a própria funcionalidade da formulação acabado.

Parede preferida que forma materiais

Relativo a ACDs nós preferimos o uso de Powderlink® 1174 e Cymel® digite produtos comerciais, mais preferivelmente Cymel® 1711 e Cymel® 1170. O uso de prepolymers de Cymel tipo resultado em um curso de reação mais irregular quando comparou com o uso de Powderlink® 1174 nas tentativas específicas que nós fizemos. Então o a maioria preferiu que ACD seja Powderlink® 1174. Deve ser notado que os produtos comerciais poderiam ter um pouco de outras combinações que o monomers se referiram no rótulo (por exemplo, Powderlink® 1174 pode conter oligomers)

Para o sistema de isocyanate de polyfunctional, nós preferimos um isocyanate de aliphatic e um isocyanate aromático (aliphatic recorre ao fato que o - grupo de NCO não é diretamente fixo ao anel aromático). A densidade de polímero pode ser variada mudando a relação de polyfunctional (por exemplo aliphatic de prepolymer PAPI) para isocyanate de aliphatic de polyfunctional (por exemplo Cythane® 3174, TMXDI, o posterior o isocyanate de aliphatic preferido que outorga esta invenção). O mais alto a relação, o mais cruz-unindo e conseqüentemente o mais baixo o coeficiente de difusão e conseqüentemente o mais baixo a permeabilidade. Ao incorporar o ACD, a complexidade das reações cruz-unindo faz difícil de predizer a taxa de liberação final que pode ser medida através de tentativas experimentais com o microcapsules formado.

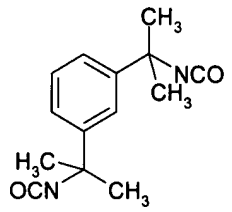
O isocyanate aromático preferido de acordo com nossa invenção é PAPI® e suas séries de Dow®. Debaixo de é descrito um tipo de combinações preferidas:



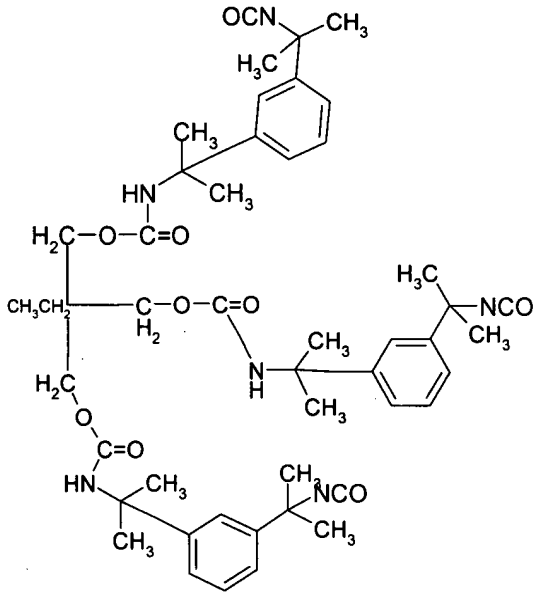

Em que n=0 para n=6

Para n=1, PAPI, CAS #[009016-87-9], nome comercial Specflex® NE 138.

O isocyanates de aliphatic preferido são TMXDI e Cythane® 3174, representados pelas fórmulas abaixo,:



TMXDI
NCO-content(w/w)~34.4



Cythane 3174-Pre-polymer in Butyl Acetate
NCO- content(w/w)~10.2

É óbvio que o benefício de incorporar derivado de carbamide de acetileno em uma parede formou de TDI e PAPI é possível, porém, naquele caso, o processo de produção e as cápsulas eles têm o problema da toxicidade intrínseca de TDI, em outro palavra, o uso de derivado de carbamide de acetileno e TDI e PAPI é uma extensão óbvia do assunto desta invenção, como também qualquer combinação habitual de isocyanates para formar paredes de polyurea. Nós temos a experiência que ACD pode ser incorporado em muitos tipos de paredes de polyurea, polímero de polyurea-ACD resultantes.

Também, os inventores perceberam aquela inclusão de outro isocyanates aromático diferente de correspondendo à fórmula sobre dianteiras para microcapsules completamente funcional' paredes.

O uso de isocyanates de aliphatic (não são saltados grupos de NCO diretamente no anel aromático) insinua o uso de um catalisador para começar a reação devido à baixa reatividade deles/delas. Devido a esta falta implícita de reatividade eles não são usados em aplicações industriais de formulações de microencapsulated comercialmente prósperas.

Nós usamos catalisadores (para a fase de óleo) como octoate de Stannous, dilaurate de Dibutyltin, acetato de Potássio, octoate de Potássio, mercaptide de Dibutyltin, thiocarboxylates de Dibutyltin, propionate de Phenylmercuric, Conduzem octoate, metal Alcalino salga, (K2CO3, NaHCO3 e Na2CO3), acetylacetonate Férrico.

Nós temos usado a combinação de catalisadores de amine terciários durante tempo longo mas nós achamos isso surpreendentemente com o uso de ACDs, e na ausência de amines, a reação acontece não só, mas até certo ponto altamente conveniente. De acordo com nossa experiência, um

mais particularmente do mono-(di de tipo -, tri -, lambari -) ester ácido gorduroso de elemento de alkyl do grupo 4 ou se agrupa 14 ester ácido gorduroso, sendo preferido como grupos de alkyl,: metil, etilo, n-propyl, n-butyl, n-pentyl, n-hexyl, n-heptyl, n-octyl (e todas suas formas cadeia-isômeres), sendo os metais de transição de metais preferidos Sn, Ti, Em, Sb, Pb, Ge, Pd, Pt, Au, Zn, Fe, Cu,. O a maioria preferido catalisador para o tipo de microencapsulations perguntado atualmente no mercado de agrochemical é, pelo custo, precisa processo específico e ecotoxicological argumenta, o dibutlytinlaurate. Nós comparamos o uso de triethylendiamine com dibutyltinlaurate com só o catalisador de dibutyltinlaurate e nós temos um controle melhorado mais alto da reação e modificação de propriedades de parede ao usar só o dibutyltinlaurate. Porém, o processo pode ser adaptado (especialmente tempo de reação e temperatura) para outros catalisadores satisfatórios mencionados acima para usos de particular, especialmente agrochemicals com certa tendência para reagir com a parede que forma materiais.

Para a incorporação do ACDs para a parede, é usado um segundo catalisador colocado na fase de água, preferivelmente ácido de p-toluensulfonic ou do tipo de sulfonimide (por exemplo methyltolylsulfonimide) ou do tipo Cycat™ 600 ou Cycat™ 500.

Nosso sistema de polimerização preferido está usando isocyanates de aliphatic (m-TMXDI como monomer) em combinação com o isocyanate aromático PAPI que é menos reactive que aplicando dois isocyanates aromático como por exemplo PAPI/TDI. Adicionalmente, o isocyanates de aliphatic são produzidos sem phosgene e livre de nitrosamines. Estes tipos de isocyanates são vantajosos no perfil de toxicogical que faz isto mais fácil trabalhar mais seguramente que com outro isocyanates foi estabelecido, por exemplo o tipo do microcapsule de produtos de Syngenta, sendo esta seleção de tipo de par de isocyanate em uma real aplicação industrial completamente novo (em um grau mais alto de novidade, a combinação com ACDs e a seleção de só um catalisador de organometallic).

O a maioria preferiu funcionalidade do lignosulfonates (isso também pode ser alcançado por outros produtos de comercial equivalentes que podem substituir Kraftsperse sem ser lignosulfonates, mas não como uma opção primária) é alcançado por nosso próprio tratamento de uma mistura das combinações abaixo citou, por tratamento térmico a 70 °C para 10 min, LignoGAT™ chamado.

| Ingredientes of LignoGAT™ | wt % |
|---|---|
| Água | 72.2 |

| | |
|---|---|
| Celvol™ 205 | 10 |
| Kraftsperse™ 25M | 17.8 |
| Total | 100 |

Outro lignosulphonates e sulfonates modificado de escolha são Reax®, Polyfon®, Kraftsperse®, Borresperse®, Ultrazine®, Ufoxane®, Marasperse®, Diwatex®, Morwet® em quaisquer das variações deles/delas,.

Outro hydrocolloids satisfatório são agar, alginates, carrageens, goma de gellan, pectinas, celulose, exudated cola (arabic colam, tragacanth, siliqua de Ceratonia colam karaya de and/or colam), tragacants, saponines, que xanthan colam, e derivado e ou misturas das combinações nomeadas.

Água que polímero de dispersable de pr solúveis de escolha são, aparte do a maioria preferiu polyvinylpyrrolidone (até 100 mols de monomer) e polyvinylacetate, copolymers de PVP e methylmethacrylate, copolymers de PVP e vinylacetate (o VA), álcool de poylvinyl (PVA), copolymers de PVA e ácido de crotonic, copolymers de PVA e anidrido de maleic, celulose de hydroxypropyl, que guar de hydroxypropyl colam, sulfonate de poliestireno de sódio, PVP/ethymethacrylate/methacrylic terpolymer ácido, vinil acetate/crotonic acid/vinyl neodecanoate copolymer, copolymer de octylacrylamide/acrylates, ester de monoethy de vinil de poly(methyl éter-maleic ácido), e octylacrylamide / acrylate / copolymers de methacrylate de butylaminoethyl, copolymers de acrylate de acid/t-butyl acrílico, dimethylaminoethyl methacrylate/isobutyl methacrylate/2-ethylhexyl-methacrylate terpolymers, t-butylacrylate/acrylic copolymers ácido, e silicone enxertou terpolymers, por exemplo acid/PDMS de t-butylacrylate/acrylic e misturas disso.

Podem ser escolhidos o surfactant para formar a emulsão de óleo em água entre uma gama extensiva de surfactants habitual com a condição que o hidrófilo-lipophilic equilíbrio está entre 12 a 18 (por exemplo, ethoxylated and/or propoxylated álcoóis).

Polyisocyanates típico satisfatório para este processo é escolhido do primeiro grupo e do segundo grupo (para um dois-isocyanate mistura como parede que forma material - menos o carbamide de acetileno -, devem ser levados um isocyanate de cada grupo, sempre deve ser pelo menos um isocyanate de cada grupo, devido a confundir terminologia nesta área nós mostramos outra classificação diferente que nossa divisão simples entre "aromático e aliphatic"):

SE AGRUPE 1 [nomeou como "aromático" em nossa invenção] - com grupos de NCO diretamente saltou para o (substituiu) bencene tocam -:

1,3 - and/or 1,4-phenylene diisocyanates, 2,4 -, 2,6-tolylene diisocyanates

(TDI), TDI cru, 2,4' -, 4,4'-diphenyl diisocyanate de metano (MDI), MDI cru, 4,4'-diisocyanatebiphenyl, 3,3'-dimethyl-4-4'-diisocyanate biphenyl, 3,3'-dimethyl-4,4'diisocyanate diphenylmethane, naphthylene-1,5-diisocyanate, triphenylmethane-4,4', 4"-triisocyanate, m - e isocyanate de phenylsulfonyl de p-isocyanate, polyisocyanate de polyaryl (PAPI),diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (PMDI)
e derivado e prepolymers do GRUPO 1 isocyanates.
SE AGRUPE 2 [nomeou tudo deles como "aliphatic" em nossa invenção] - com grupos de NCO não diretamente saltou para o (substituiu) bencene-anel -.
Isocyanates de Aliphatic: diisocyanate de ethylene, diisocyanate de hexamethylene (HDI), diisocyanate de tetramethylene, diisocyanate de dodecamethylene, 1,6,11-undecan triisocyanate, 2,2,4-trimethylhexa - diisocyanate de methylene, diisocyanate de lysine, 2,6-diisocyanate caproate de metil, ethyl)fumarate de bis(2-isocyanate, ethyl)carbonate de bis(2-isocyanate, 2-isocyanate etilo-2,6-diisocyanate hexanoate, diisocyanate de trimethylhexamethylene (TMDI), dimer diisocyanate ácido (DDI),
Alicyclic Polyisocyanates: diisocyanate de isophorone (IPDI), diisocyanate de dicyclohexyl, diisocyanate de dicyclohexylmethane (H-MDI), diisocyanate de cyclohexylene, tolylenediisocyanate hidrogenado (HTDI), ethyl)-4-cyclohexene-1,2-dicarboxylate de bis(2-isocyanate, 2,5 - and/or 2,6 diisocyanate de norbornane
Araliphatic Polyisocyanates que Tem 8 a 15 Átomos de Carbono
m - diisocyanate de p-xylylene de and/or (XDI), alfa -, alfa -, alfa -, alfa-tetramethyl diisocyanate de xylylene (TMXDI)
Alicyclic Polyisocyanates: diisocyanate de ethylene, diisocyanate de hexamethylene (HDI), diisocyanate de tetramethylene, diisocyanate de dodecamethylene, 1,6,11-undecan triisocyanate, 2,2,4-trimethylhexa diisocyanate de methylene, diisocyanate de lysine, 2,6-diisocyanate caproate de metil, ethyl)fumarate de bis(2-isocyanate, ethyl)carbonate de bis(2-isocyanate, 2-isocyanate etilo-2,6-diisocyanate hexanoate, diisocyanate de trimethylhexamethylene (TMDI), dimer diisocyanate ácido (DDI)
E derivado e prepolymers do GRUPO 2 isocyanates
Mais adiante podem ser achados componentes de uma formulação que outorga de nossa invenção em páginas 222 a 230 do livro (as páginas mencionadas incorporadas nisto por completo por referência) Peter A. Lovell e Mohamed S. El-Aasser, Polimerização de Emulsão e polímero de emulsão, John Wiley e Filhos, ISBN 0-471-96746-7, 1997, Sussex

Ocidental.

Um qualificado na arte pode identificar qual combinação de isocyanate do grupo 1 e isocyanate de grupo 2 será satisfatória um priorado, e qual reação condiciona (dialkyltin catalisador de ester gorduroso, temperatura, tempo) é precisado reproduzir a invenção. Em uma gama extensiva de combinações, o ACDs reagirá sem problemas, exclua quando ambos os tipos de isocyanates são de muito baixo and/or de reatividade os locais por prender o moieties de carbamide de acetileno N-substituído não é apropriado.

A taxa de liberação do microcapsules é principalmente controlada por:

Microcapsule classificam segundo o tamanho

Grau de cruz-unir

Escolha de tipo de polímero

Densidades de parede

Mobilidade da fase de óleo

O rádio de partícula comum (conseqüentemente área de superfície) é geralmente fixo dentro de limites estreitos satisfazer processo e considerações de estabilidade físicas. O tamanho de partícula comum preferido das gotinhas do água-immiscible líquido que contém o ingrediente ativo é 0.1-200 μm, preferivelmente 0.3-50 μm e mais preferivelmente 0.5-20 μm que dependem do objetivo. O tamanho das partículas também pode estar debaixo de 0.1 μm. Estas partículas são chamadas nanoparticles, e isto pode ser alcançado por um emulsificador apropriado (incorporando isto especialmente à fase de óleo) e com uma taxa de velocidade aumentada do tosquiar-tensão enquanto o emulsificação acontece. Deve ser entendido que o uso do material polímero desta invenção em nanocapsules é uma aplicação óbvia desta invenção.

Tamanho de partícula pode ser ajustado de acordo com o uso de fim do microcapsules ajustando velocidade ativa e tempo, e pela escolha de surfactants e a quantia de surfactants empregada.

Geralmente é considerado que a diferença de concentração pela parede é uma constante quando o microcapsule é exposto a um foliar, água ou ambiente de terra. A folhagem ou atos de terra como uma pia para o praguicida e conseqüentemente praguicida existe a uma muito baixa concentração à superfície exterior do microcapsule. De interesse particular o uso de microcapsules está em lagos ou depósitos de água libertar inseticidas contra mosquitoes (por exemplo, pyriproxyfen, methoprene, hexaflumuron), onde a água é a "pia" se referida.

Se a taxa de liberação do microcapsule precisar ser variada em cima de

ordens de magnitude, o modo mais prático de realizar esta tarefa é variar a permeabilidade de parede de microcapsule. A permeabilidade está definida como o produto do coeficiente de difusão de fator e o coeficiente de solubilidade de fator. Para um determinado praguicida o coeficiente de difusão pode ser variado variando as densidades de parede e variando a densidade de cruz-ligação da parede; variando a composição química da parede podem variar o coeficiente de solubilidade. Além disso a estrutura química do solvente usada para o ingrediente ativo tem uma influência no permeability/mobility e na taxa de liberação.

A quantia do polyisocyanate orgânico e ACD usada no processo determinará o peso de parede do microcapsules formado. Em geral, a quantia de parede que forma material normalmente inclui de aproximadamente 2 a aproximadamente 75 por cento por peso do microcapsule. Preferivelmente a parede incluirá de aproximadamente 4 a aproximadamente 15% por peso, do microcapsule.

No caso de nossa invenção a quantia de parede que forma material é aproximadamente 2-20% da fase de óleo. Para uma quantia preferida de 6% de material de parede, podem ser calculadas as densidades de parede para um microparticle com um diâmetro mau de 10 μm e podem ser na gama de 100 nm.

Para aplicações onde o microcapsules precisam de um tamanho especialmente menor (por exemplo, preferivelmente de 1 μm para 5 μm, de 0.5 μm para 10 μm de tamanho de partícula comum, acharam os inventores que um surfactant óleo-solúvel do tipo que Atlox® 4912 acrescentou à fase de óleo antes de passo de emulsificação, diminui o tamanho de partícula significativamente. Outro bloco que podem ser usados copolymers, preferivelmente compôs de polyglycol (por exemplo, polypropylenglycol) e poly hydroxylated de ácidos gorduroso. Uma concentração preferida na fase de óleo é aproximadamente 5 a 25% do por cento de peso da soma de parede que forma materiais.

É impossível descrever por completo no espaço limitado de uma revelação patente como qualquer formulação que usa nosso processo poderia ser alcançada. Um qualificado na arte algum trabalho experimental precisaria levar a cabo a invenção. A revelação da descrição e o dos exemplos está na linha dos documentos patentes concedidos aceitos, até mesmo mais detalhado em como conseguir obter microcapsules entre a gama de combinações reivindicou. Com consideração de formulações de microcapsules, note que este tipo de formulações (suspensão de cápsula - CS - e suspoemulsions - SE -) é tremendamente complexo por se. Documentos que provêem conhecimento básico e avançado de tecnologia

de formulação que permitirá o qualificado na arte estão reproduzir nossa invenção com indevidamente fardo: O Manual de e-praguicida, Conselho de Proteção de Colheita britânico,; Asaji Kondo. Microcapsules. (1970) Nikkan Kogyo Shinbun Ltd.; e Kondo et al. Microcapsules (1977) Sankyo Publishing Cia., Ltd,; Asaji Kondo. Micrcapsule que processa e tecnologia (1979) o Marcel Dekker Inc.; N. Cardarelli. Controlado liberte formulações de praguicida. CRC Press (1976).

Não pode ser negado a complexidade da tecnologia de microencapsulation, complexidade somou no campo de formulação de microcapsules. Passos críticos são o passo de emulsificação que pode conduzir a uma inversão de fase se o equipamento usasse (ultraturrax, agitadores de âncora, bombas) não é muito bem conhecido ao usuário, também é crítico, o managment de baixa umidade relativa, reação cronometra e temperaturas adaptaram aos recipientes onde os exemplos são reproduzidos, etc. por exemplo, em Exemplo 1 foi usado um reator de 2000 L, a repetição do mesmo exemplo em um reator de laboratório precisa da aplicação de conhecimento de engenharia de substância química para reproduzir a reação da mesma maneira em um reator pequeno (por exemplo, 500 mL) as condições de transferência de calor e a turbulência e tensão de tosquia produziram em tal 2000 reator de L.

Nossa invenção é dedicada principalmente a formulações de agrochemical, mas pela virtude do tipo de material de parede (carbamide de polyurea+acetylene), o microcapsules têm uma temperatura de transição de copo dentro da gama de temperatura de quarto para 200 °C, assim o material para uma parede de cápsula de um microcapsule obteve espetáculos uma resposta de calor e eles são vestidos para formar thermosensitive materiais gravadores, e todas as aplicações derivaram disso (tintas, tecidos, etc.). Para o uso de nosso microcapsules no campo de materiais de mudança de fase, o processo é já semelhante a isso descrito. Neste caso, é preferido um produto final com microcapsules secado que é alcançado facilmente por convencional spray-secante de nosso microcapsules. Neste caso, não é importante a presença dos emulsificadores específicos ou hydrocolloids para adquirir uma formulação molhada de microcapsules para seu uso posterior diluir em água (como é o caso em a maioria das formulações de agrochemical). No caso de aplicação de nossa invenção para materiais de mudança de fase, a diferença principal é dentro que a fase de óleo está principalmente composta de uma cera ou óleo - por exemplo hidrogenou óleo vegetal - isso pode armazenar e libertar calor (normalmente com um ponto de derretimento entre 0 a 50°C), junto com a parede que forma materiais, o

catalisador (preferivelmente dibutyltinlaurate) e eventualmente e solvente adicional de ponto de ebulição alto e baixa pressão de vapor, facilitar o microencapsulation da cera.

É importante a nota que para adaptar nosso microcapsules a estas aplicações (por exemplo, microcapsules seco para botas, luvas, espumas para assentos, equipamento global, roupas) a liberação do ingrediente ativo (por exemplo uma cera de derreter ponto de 37 °C) deve ser evitado correspondentemente. A fase de água, como explicado na descrição acima, é então só o médio de portador que contém o dispersants necessário, colóides protetores, etc. isso é precisado por obter uma formulação seca satisfatória de microcapsules (e não uma fase de água que contém coformulants para aplicações agrícolas finais, bastante coformulants dirigido para spray-secante ou outro pretende remover água e obter composições fluidas de microcapsules). claro que formulações agrícolas que contêm nosso microcapsules em um estado seco são muito satisfatórias com nosso microcapsules, entretanto, para a fase de água deve ser proporcionada o estado no dispersants de arte, enquanto molhando os agentes, etc., ser funcional no campo, não precisou coisa quando catalisadores de microencapsulating ou PCMs.

Nós não estenderemos neste aspecto, porque a técnica de obter microcapsules seco é famosa para o perito no campo, e nossa invenção não envolve nenhuma novidade nesta consideração. Porém, nossa invenção provê a novidade de um tipo novo de microcapsules que contém tal PCMs (ou thermosensitive materiais gravadores, ou catalisadores). então Para esta aplicação, a parede que forma materiais deve estar aproximadamente presente 5 a 10 vezes mais (mantendo as mesmas relações) para restringir a liberação das combinações, e estender a vida do micorcapsules. Esta realmente é uma taxa de liberação controlada, mas com o objetivo da taxa de liberação mais lenta possível. O cruz-unindo "quatro-tocado" contanto por nossa invenção de incorporação do ACDs, (um "dedo" para cada substituiu nitrogênio) permite mais flexibilidade ao microcapsules resistir à tensão de pressão em tais aplicações com PCMs (que em troca também é benéfico em aplicações agrícolas com tensão de respeito durante produção, empacotando de formulações e uso de final pelo fazendeiro no campo - por exemplo pressão nos bocais de spray -).

No caso de microencapsulation de catalisadores, é óbvio que um catalisador espalhado na fase de óleo (por exemplo usando Atlox® ELEPÊ-5 ou outro dispersants de óleo) possível ser usado como caroço dispersão líquida para encapsular. Já declare nos catalisadores de arte (por exemplo, platina ou catalisadores de palladium ou tetroxyde de osmium) é

aplicações óbvias de nossa invenção, isto é, usar as vantagens ou diferenças de nossa parede feitas de ACD-polyurea comparado com microencapsulation de polyurea comum de catalisadores. Todas as diferenças mencionaram neste documento com consideração vs de ACD-polyurea. podem ser aplicadas paredes de polyurea para tais catalisadores. Os exemplos são dirigidos assim ao campo mais complexo de formulações de agrochemical provido é uma prova clara que determinado uma formulação de agrochemical designada, relativo a substância química e características de physicochemical, nossa invenção conduz (graças à singularidade das acetileno carbamide monomer características e características de processo) realizar a tarefa, porque nós podemos escolheu quantidades apropriadas de isocyanates (aqui é descoberto o real uso e funcionalidade boa de reações que usam menos tóxico pela primeira vez e isocyanates de reactive como TMXDI) e o parâmetro adicional novo nesta invenção, o monomer de carbamide de acetileno, por emparelhar qualquer demanda em termos de tamanho de partícula, libertam taxa; sendo o resto do coformulants escolhido emparelhar a densidade desejada e viscosidade e resto de substância química e características de physicochemical, escolhido por erro de routinary e testes de tentativa ou por técnicas de tecnologia de microencapsulation convencionais e métodos.

Com a finalidade desta invenção, se o qualificado na arte quer reproduzir isto, é quase irrelevante é querido que qual material seja microencapsulated. No caso de agrochemicals, está a única condição restritiva que eles não reagem com a parede que forma materiais, coisa que pode ser avaliada por um químico pela visão exclusiva dos grupos funcionais correspondentes da parede que forma materiais e o agrochemicals. Com respeito do qual combinações são adequadas, o qualificado tem que recorrer a um livro geral de incompatibilidade de agrochemicals, ou os próprios panfletos do agrochemicals' os fabricantes. Técnicas de moer e dispersar materiais em fases de óleo são bem conhecidas, como bem como incorporar agrochemicals sólido insolúvel em água para a fase de água (por exemplo, através de moenda boa). Uma vez o agrochemical para microencapsulated é selecionado, precisa ser escolhido a parede que forma materiais. Como primeiro escolha nós recomendamos o uso que as combinações e proporções se referiram na descrição e exemplos, como bem as relações indicadas. Quando querendo incorporar parede que não forma explicitamente materiais descobriram nos exemplos, então uma primeira suposição em reatividade semelhante deve ser feita com dívida ao cuidado de comentários para este respeito

feito antes. Se a reação do isocyanates não estiver acontecendo, um aumento da temperatura deve ser feito and/or aumentam do catalisador, como primeiro laurate de dibutyltin escolhido. Se este silêncio não basta, então deve ser considerado a reatividade de cada isocyanate e deve ser excluído as combinações de isocyanates que em virtude da baixa reatividade deles/delas (dados disponível dos fabricantes) não é esperado que reaja. Em princípio, todo o ACDs reivindicou pode reagir com combinação de aromático e isocyanates de aliphatic, mas, novamente, se isto não acontecer, então deve ser aumentado o and/or de temperatura de reação a quantidade e tipo do catalisador de ACD (por exemplo p/ethylsulfonimide de mudança pelo ácido de p-toluensulfonic mais forte), ou modifica por erro e tentativa (não há nenhuma única teoria nesta consideração em livros geralmente disponíveis) as relações da parede que forma materiais dentro o contanto gamas. O emulsificação é um passo crítico, e no caso de inversões de fase, deve ser adaptado a tensão de tosquia adequadamente ao volume e geometria dos recipientes. Também, para microcapsules com baixo conteúdo de material de parede, deve ser tomado cuidado com muita tensão de tosquia alta durante formação de gotinhas de óleo (pode quebrar paredes de polyurea de prepolymeric já rápido-formadas antes de incorporação de ACDs).

Com taxas de liberação de consideração, conhecimento normal para o químico especializado dentro controlado liberta formulações é bastante para selecionar o isocyanates apropriado e ACDs. Obviamente, ACDs com alkoxy mais longo - ou hydroxyalkyl - grupos conduzirão a liberação mais rápida, porque poros maiores. Adequadamente, o menor o tamanho de partícula (também obteve por tensão de tosquia mais alta e uso de surfactants na fase de óleo) o mais rápido a taxa de liberação. Também, o mais quantidade de material de parede em peso% com peso de respeito de microcapsule cheio inteiro, o mais lento será a liberação.

No caso de microencapsulation de PCMs, é óbvio que uma parede apertada é desejada, enquanto seguindo anteriores instruções e usando mais material de parede que para usos agrícolas. Para este propósito é interessante o uso de meio-alkylated cadeias de ACDs (por exemplo, N, N'-diethoxymethyl, N ", N " '- carbamide de dimethylolacetylene), porque embora pode aumentar o tamanho de poro em um lado com respeito a estado habitual nas paredes de polyurea de arte, aumenta, no outro lado, a flexibilidade do microcapsule e resistência contra pressão que é habitual nas aplicações normais de PCMs (tecidos de especialidade ou plástico-espumas).

No caso de encapsulation de catalisadores, o ACDs provêem taxas de

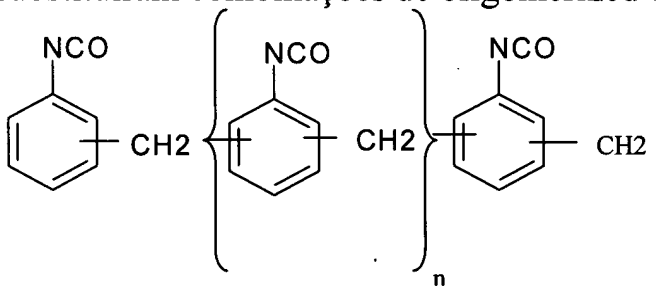
liberação sem igual que devem ser adaptadas com a finalidade do uso do catalisador: por exemplo, em hydrogenations com palladium de polyurea-ACD de microencapsulated, debaixo de pressão é conveniente para alcançar porcentagens mais altas de ACDs na parede. Pelo contrário, para aplicações em biotecnologia de tetroxide de osmium catalisaram reações, são precisados de poros maiores, enquanto indo para ACDs de alkyl relativamente alto encadeia (por exemplo, carbamide de acetileno de tetrabutoxyethyl).

Com consideração detalhes específicos sobre a parede que forma materiais nós descobrimos, o ACD pode ser, em algumas incorporações, caracterizou dentro que onde o número de substituents R2, R4, R6, R8 está tendo o significado de hidrogênio na mesma combinação particular (eu) é limitado a um ou dois.

O isocyanate aromático podem ser um monomeric isocyanate aromático ou um prepolimer isocyanate aromático, preferivelmente um prepolymer isocyanate aromático.

O isocyanate de aliphatic podem ser um isocyanate de aliphatic de monomer ou um isocyanate de aliphatic de prepolymer, mais preferivelmente um isocyanate de aliphatic de monomer.

Um isocyanate aromático preferido tem a fórmula (II), e substância química de structurally mono relacionado, di e isocyanatate de tri substituíram combinações de oligomerized de toluene.




(II)

em que n=0 para n=6, preferivelmente n=1.

Um isocyanate aromático preferido é diphenylmethane-4-4'-diisocyanate, optionally, e misturas de isomers e homologues.

Um isocyanate de aliphatic preferido é and/or de diisocyanate de m-tetramethylxylene

O isocyanate de aliphatic (até mesmo em singular) deve ser interpretado como optionally uma mistura isocyanates de aliphatic diferente, adequadamente o mesmo para o isocyanates aromático.

Nós dirigimos uma reivindicação a um polímero reivindicação 1 de acordo caracterizada dentro que o polímero é formado pela reação de parede que forma materiais onde o ACDs são mistura de combinações diferentes com substituents diferente fórmula de reivindicação de acordo (eu).

Relativo a oligomerizated ADCs, nós reivindicamos mistura de combinações explicitamente (eu) na forma de oligomers até 10 mols por molécula, sendo pelo menos a soma da quantidade de monomers, dimers, trimers e tetramers 75% em peso -% da mistura de ACD total como definido em reivindicação 3 em peso -%.

O ACD usou pode ser uma única combinação representada pela fórmula (I).

O ACDs pode ser composto de acetileno carbamide monomeric and/or substituído baixo oligomerized (de 2 a 10 monomers por molécula) non-polymerized de and/or compõe (eu), sendo o monomers de polymerized alto contente - mais de 100 monomers por molécula - abaixe que 10% em peso% com respeito o conteúdo de monomers em por cento de peso, preferivelmente menos que 0.5% em peso%.

Também é de interesse onde 100% da solução de ACDs misturado estão compostos de monomeric substituído derivado de carbamide de acetileno (eu) onde pelo menos um substituent de R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8 é diferente aos outros.

O polímero que outorga qualquer reivindicação precedendo satisfatória ou combinação de preceder reivindicações caracterizou naquela combinação de reivindicação 1 i) (c), é um carbamide de acetileno derivado com baixo conteúdo de hydroxyalkyl (até 50%) de tal um modo o grau de cocho de polimerização os grupos de hydroxyalkyl não são muito altos, enquanto permitindo a parede de um microcapsule formada com o polímero de reivindicação 1 para ser convenientemente poroso para liberação controlada, enquanto sendo a termo conveniência da liberação de controle entendida como um perito em agrochemistry interpretariam à visão de produtos comercialmente satisfatórios.

O polímero de reivindicação 1 ou 2 caracterizou naquela combinação (eu), é escolhido como um único ACD componha em monomeric and/or dimeric and/or trimeric forme, e não como uma mistura de combinações diferentes incluída na fórmula (eu).

Uma mistura de compound(s) (eu) pode ter um conteúdo de hydroxymethyl até 40%, em particular, a soma de número os grupos R2, R4, R6, R8 de um i combinação) (c) ou mistura de combinações i) (c) em que os grupos que levam o valor de hidrogênio não são mais que 40% da soma total de todos os tipos de grupos R2, R4, R6, R8 na combinação ou mistura de combinações.

Pode ser usado qualquer abovementioned de polímero caracterizado dentro que a solução é principalmente - até onde a produção industrial de combinações (eu) permite isto - composto de combinações de monomeric

(eu) onde todo o substituents R1, R2, R3, R4 são iguais entre eles, R5, R6, R7, R8 são iguais entre eles e R9 e R10 é átomos de hidrogênio.

ACDs preferido são N, N, N ", N " '- carbamide de acetileno de tetrabutoxymethyl, N, N, N ", N " '- carbamide de acetileno de tetramethoxymethyl (Powderlink 1174), N, N, N ", N " '- carbamide de acetileno de tetramethoxyethyl, N, N, N ", N " '- carbamide de acetileno de tetraethoxyethyl, N, N, N ", N " '- carbamide de acetileno de tetrapropoxymethyl.

A maioria preferiu combinações (eu) é N, N, N ", N " '- carbamide de acetileno de tetramethoxymethyl e N, N, N ", N " '- carbamide de acetileno de tetrabutoxymethyl, ser usado só ou em combinação.

A combinação (eu) ou mistura de combinações (eu) pode ser usado o ser até mesmo sólido a 20 °C ou mais, por meio de dissolução ou dispersão na fase de óleo. Naquele caso, a combinação (eu) ou mistura de combinações (eu) is/are dissolveram and/or dispersado em um solvente orgânico satisfatório para permitir a incorporação do sólido na mistura líquida de polímero que forma materiais, por exemplo em gama-butyrolactone ou solvente de nafta (Solvesso 100, 150 ND ou 200 ND).

Nós dirigimos um jogo de reivindicações relativo ao processo como explicado acima, mas para uma clarificação mais detalhada, nós nos referiremos ao seguinte:

Em resumo, nós descobrimos um processo de microencapsulation por polimerização de interfacial onde a fase contínua é água, e a fase descontínua é água-immiscible fase ser incluído em microcapsules, este processo que é executado em uma reação de polimerização de interfacial habitual, caracterizou na parede daquele microcapsule é formado pela reação de:

isocyanate aromático

isocyanate de aliphatic

carbamide de acetileno substituído compõem ou mistura de combinações de fórmula (eu)

De um modo mais detalhado, nós descrevemos um processo de produção de uma formulação de microencapsulated que inclui um ou mais substâncias que permanecem dentro do microcapsules depois da produção de tal formulação, caracterizado nisso,:

Eu) Duas fases estão preparadas:

um) uma fase de óleo é preparada misturando, dissolvendo and/or que dispersa um ou materiais mais ativos, e misturando, enquanto dissolvendo and/or que dispersa os componentes seguintes:

a.1.) os materiais polímero-formando descreveram em combinações

satisfatórias de preceder reivindicações
a.2.) um óleo solúvel ou catalisador de dispersible satisfatório para a formação de um polímero de carbamide de acetileno polyurea-substituído
a.3.) eventualmente um solvente ou dispersant
a.4.) eventualmente um surfactant óleo-solúvel
a.5.) um ingrediente ativo ou uma mistura de ingredientes ativos que no caso de uso agrícola são praguicidas ativos e substâncias químicas relacionadas, em outros campos correspondentemente os materiais de mudança de fase, tintas, materiais de thermosetting ou isso que o qualificado na arte considera o que é o ingrediente ativo - propósito principal do microcapsule - para cada aplicação particular
a.6.) ingredientes ativos eventualmente adicionais, dissolveu ou dispersou na fase de óleo, coformulants para a estabilidade do água-immiscible ou materiais solúvel em água, a estabilidade de outro coformulants, a estabilidade do microcapsules, estabilidade de qualquer componente contra luz - por meio de combinações orgânicas -, and/or térmico pressionam tensão and/or microbiological contaminação, ou a estabilidade da formulação como um todo.
b) uma fase de água é preparada misturando, enquanto dissolvendo and/or dispersando
b.1.) água
b.2.) um único emulsificador ou uma mistura de emulsificadores
b.3.) um polímero do tipo de PVA ou PVP ou qualquer derivado disso, ou qualquer mistura de polímero ditos
b.4.) um lignosulfonate ou uma mistura de lignosulfonates
b.4.) optionally agente de molhadela
b.6) coformulants eventualmente adicional por ajustar o pH às 6-7 ou por melhorar a estabilidade do água-immiscible ou materiais solúvel em água, a estabilidade de outro coformulants, a estabilidade do microcapsules, estabilidade de qualquer componente contra luz - especialmente o ingredient(s ativo), and/or térmico pressionam tensão and/or microbiological contaminação, ou a estabilidade da formulação como um todo.
II) A fase de óleo é incorporada à fase de água a aproximadamente 45-70 °C, com agitação, a temperatura que depende da reatividade e a escolha de catalisador na fase de óleo, sendo um período final de tensão de tosquia alta para um período de alguns minutos,
III) Isto provoca o emulsificação da fase de óleo na fase de água e ao mesmo tempo a formação do microcapsules' parede está começando a ser formada, a uma temperatura que varia de 60-90 °C,

IV) Então é somado um catalisador que provoca a formação a parede de um microcapsule de polímero misturado polyurea-substituiu carbamide de acetileno,

V) Mexendo da solução de reação formaram, com uma muito baixa tensão tosquiando - baixo bastante para não quebrar o microcapsules - durante aproximadamente 1-4 horas

VI) Optionally que aumenta a temperatura até 70-90 °C para passo V)

VII) Optionally, adição de coformulants com a finalidade de pH ajuste final (de 3 a 12), modificadores de viscosidade, molhando os agentes, agentes de antifreezing, antimicrobials, protetores contra luz, e qualquer outro coformulant satisfatório com a finalidade da formulação de microencapsulated, sendo possível e opcional somar todas estas combinações ou alguns deles, na água ou fases de óleo previamente descreveram.

Nós também descrevemos um processo unitário com a extensão da invenção como um processo de produzir uma formulação da suspensão de cápsula de tipo, contendo um encapsulou água-immiscible material ou pluralidade de água-immiscible materiais caracterizados naquele tal material são microencapsulated dentro de microcapsules discreto de copolymer de carbamide de polyurea-acetileno que consiste dentro:

(um) provendo, a uma temperatura de 45 °C para 70°C,preferably de 40 °C para 60°, e preferivelmente de 40 °C para 55°C, uma dispersão de

(i) um água-immiscible fase que inclui o agrícola ativo água-immiscible material ou materiais ser encapsulado, um isocyanate aromático, um isocyanate de aliphatic e um ACD, eventualmente um solvente satisfatório por dissolver qualquer precedendo combinação que pode ser um sólido, eventualmente um dispersant se a combinação ativa é um sólido, e eventualmente também um surfactant,

(ii) uma fase aquosa que inclui uma solução de água, um surfactant ou misturas disso, um colóide protetor ou misturas disso, um polímero surfactant tendo e propriedades de colóide protetoras; e

(b) aquecendo e mantendo disseram dispersão em uma gama de temperatura de 60 °C para 90 °C, ao que disse água-immiscible material é encapsulado dentro de carbamide de acetileno polyurea-substituído discreto misturou documentos anexos de microcapsular de polímero.

(c) uma vez o microcapsules são formados e são consumidos o encapsulation que polímero-formam materiais substancialmente, optionally que somam uma solução de água que contém o coformulants precisaram para uma formulação agrícola funcionalmente utilizável que inclui modificadores de viscosidade, barros ou materiais de mesoporous

semelhantes - preferivelmente sepiolite ou zeolite -, hydrocolloids, agentes de antimicrobiological, protectants de UV, molhando os agentes, surfactants adicional.

O a.4 combinação) ou b.2) pode ser um (metha)acrylic enxertam and/or de copolymer é escolhido do grupo de surfactants: álcoóis de ethoxylated, propoxy de and/or de ethoxy bloqueiam copolymer, álcool de poliviniyl, pyrrolidone de polyvinyl e qualquer derivado ou copolymers de enxerto de surfactants dito, também escolhidos dos álcoóis de ethoxylated de grupos, propoxy de and/or de ethoxy bloqueiam copolymer, álcool de polyvinyl, pyrrolidone de polyvinyl e qualquer derivado ou copolymers de enxerto de surfactants dito, preferivelmente um polyvinyl ester ácido gorduroso ou um polyakyl(metha)crylate com um peso molecular de cerca de 100000 a 200000 Daltons.

O surfactant acrescentado à fase de água é um ester de polyethylglycol de um ácido de factty de polyhydroxy com um peso molecular de cerca de 10000 a 25000 Daltons.

Preferido ácido gorduroso no surfactants é ácido de stearic.

Relativo a nossa mistura proprietário de lignosulfonates, nós reivindicamos um processo de produção de microcapsules reivindicação 22 de acordo caracterizada dentro que na solução eu) b) contém um consistindo complexo em uma mistura de, em por cento de peso, um lignosulfonate às 15-25%, um álcool de polyvinyl às 5-15% e molha até 100%, as combinações escolhidas de tal um modo que são dissolvidos o lignosulfonates e o álcool de polyvinyl por completo em água, e esta solução está aquecida até 60-90° durante 5-20 minutos antes de uso no processo de microencapsulation.

Como uma aplicação importante de nosso microcapsules, nós reivindicamos um processo de produzir uma formulação agrícola da suspensão de tipo concentre caracterizado nisso:

i) uma suspensão aguada de microcapsules é reivindicação de acordo preparada 31 ou 32 passos (um) e (b)

ii) uma suspensão concentra em mídia aguadas está preparado com os ingredientes ativos desejados ou uma pluralidade deles (contanto que eles sejam quimicamente compatíveis em tais mídia e eles têm um uso agrícola benéfico) de um modo habitual, por meio de moer e prover coformulants necessário e optionally, provendo um ingrediente ativo solúvel em água adicional ou uma pluralidade deles mais adiante (contanto que todos os ingredientes ativos sejam quimicamente compatíveis e eles têm um benefial uso agrícola), e coformulants necessário

iii) misturando i para as suspensões) e ii), contanto que a mistura de

ingredientes ativos tenha um uso agrícola benéfico

iv) acrescentando coformulants eventualmente à mistura para a estabilidade de formulação e funcionalidade, no caso que tal coformulants já não são nenhum presente, ou não na quantia desejada, na mistura formada até este passo ou optionally eles têm já sendo somado nos passos prévios na quantia desejada para estar presente na formulação final.

v) filtrando a mistura de iii eventualmente) ou iv) evitar presença de indesejável precipita isso pode afetar a funcionalidade correta da suspensão concentre em termos de evitar bloqueio de filtros de bocal e filtros durante aplicação final da suspensão concentre no campo.

Formulações agrícolas preferidas de microcapsules (em qualquer tipo de formulação onde microcapsules estão presentes) é disso dos ingredientes ativos seguintes ou misturas (embora praticamente qualquer agrochemical podem ser microencapsulated, até onde é solúvel, dispersible e estábulo na fase de óleo): flurochloridone, um and/or de pyrethroid um naturalmente-occuring pyrethrin ou misturas disso, lambda-cyhalothrin, gama-cyhalothrin, supercyalothrin, alfa-cypermethrin, clomazone., combinações de flurocloridone and/or lambda-cyhalothrin and/or clomazone and/or metazachlor and/or alachlor, com outros praguicidas ou agrochemicals, inclusive antídotos, safeners, semiochemicals de and/or de annelicides, phenothrin de and/or de trifluthrin, acetachlor de and/or de alachlor, pendimethalin, trifluralin, organophosphates, chlorpyrifos, endosulfan,. fenoxaprop., fungicidas de triazole, propiconazole, ketoconazole, triadimenol, epoxiconazole, tebuconazole (optionally onde a fase de óleo contém um solvente agrícola habitual do tipo substituíram alkyllactam ou N,N-dimethylalkylamide), fluroxypyr.

Em virtude da remoção de isocyanates tóxico ou pelo menos redução em quantidade e em perfil de toxicologia deles, nosso microcapsules podem ser usados a pharmaceuticals de microencapsulated para seu uso em medicina.

O melhor modo para entender a invenção de complexidade é cocho debaixo do que os exemplos apresentaram, aquele completo as necessidades de um qualificado na arte reproduzir a invenção.

EXEMPLO 1

| Aqui é descoberto o modo de preparação de uma formulação de microencapsulated de Flurochloridone a uma concentração de 25 % (wt/wt). | | |
|---|---|---|
| | In kg | |
| Fase orgânica: | | |
| Flurochloridone (50%) in Solvesso™ 150 | 500 | |

| | |
|---|---|
| Benzene, 1,3-Bis(1-isocyanate-1-methylethyl)-diisocyanate (TMXDI) | 10 |
| Diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (PMDI) | 18 |
| Dibutyltin laurate | 0.03 |
| Tetraethoxymetyl acetylene carbamide | 4 |
| Gamma-butyrolactone | 3 |
| Fase Água: | |
| Água (added independently from the other solutions) | 232 |
| 10 % água solution of xanthan gum | 20 |
| 20 % água solution of PVP-30 | 10 |
| 35 % água solution of Arabic gum | 50 |
| LignoGAT™ | 40 |
| Antimussol™ 4459 | 0.25 |
| Citric Acid | 0.14 |
| Reax™ 85A | 0.25 |

LignoGAT™ é uma solução proprietário aqui descobriu composto de água: Celvol™ 205: Kraftsperse™ 25M no qual as relações variam conforme (respectivamente): 60-70%: 5-15%: 5-30%. neste caso particular, a relação é 65: 5: 30.

Quando ambas as fases estão bem-misturadas em uns reatores separados [importante a nota que algum aquecimento é precisado incorporar os cristais sólidos de cis-Flurochloridone, com um ponto de derretimento de cerca de 71 °C], eles lubrificam fase está lentamente incorporada a aproximadamente 50 °C para a fase de água (a 35 °C e pH ajustados a 6.5 com ácido cítrico), emulsificando a fase orgânica em gotinhas pequenas em uma fase aquosa contínua com um agitador de tosquia alto a aproximadamente 2500 rpm (em um 2,000 reator de L cilíndrico típico) durante 15 minutos. Então, o agitador de tosquia alto é parado e só um agitador de âncora é fixado a 50 rpm. A parede que forma presente material na fase orgânica (isocyanates e monomer de carbamide de acetileno) reage com água à interface de oil/water formar uma cápsula de pre-parede ao redor da gotinha de óleo que contém o ingrediente ativo Flurochloridone. É aumentada temperatura a 50 °C no começo de reação. Então 0.15% (w/w) de ácido de p-Toluenesulfonic (dissolveu em isopropanol), é somado para terminar polimerização no lado de fase de água e parede que forma reações. Mais adiante, a mistura está a aproximadamente 48 °C durante cinco horas. Deste modo, é evitado qualquer resíduo de and/or de isocyanates monomers de carbamide de acetileno grátis. Então, a mistura é permitida esfriar abaixo. O pH é

conferido e é ajustado a pH = 9.5 a 10 com uma 50% solução aguada de NaOH. Finalmente, a solução seguinte para propósitos de estabilização é somada:

| | In kg |
|---|---|
| | |
| NaOH | 3 |
| Water | 64 |
| Keltrol | 0.7 |
| Pangel S9 | 5.5 |
| $Na_2CO_3$ | 4.8 |
| $Al_2(SO_4)_3$ | 0.1 |
| $Na_5P_3O_{10}$ | 0.3 |
| Germal™ II | 0.5 |
| BHA + BHT (ratio 1:1) | 0.5 |
| Cyasorb™ UV-1164L | 1 |

A formulação acabado é deixada para homogeneizar com um agitador de âncora a 100 rpm, e então é filtrado por uma 100 µm fibra sintética peneira.

EXEMPLO 2

Microcapsules resultante processo de acordo de Exemplo 1 e comparação com Flurochloridone CS comercial 250 g/l (Racer™).

São mostrados o microcapsules de Exemplo 1 em Figo. 1.

O microcapsule resultante Exemplo 1 de acordo tem os parâmetros seguintes:

| | A.I.Tot | trans | cis | ratio | density | pH | PS |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| SAMPLE | [wt%] | [wt%] | [wt%] | trans/cis | g/cm$^3$ | 1% | [4,3] |
| Racer CS | 22.25 | 17.26 | 4.99 | 77,56/22,44 | 1.1066 | 10.42 | 14.89 |
| GAT-FLU-1 | 23.34 | 17.31 | 6.02 | 74,18/25,82 | 1.1124 | 9.17 | 13.87 |

| | Viscosity | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | □ at □$_1$ | Yield Stress | □ at □$_1$ | A.I.Tot | Suspensibility | Unen |
| | [ Pa] | [Pa] | [Pa] | g/L | % | % |
| Racer CS | 45,32 | □□3,022Pa at□□0 | 0.83 | 251 | 75.23 | 0.95 |
| GAT-FLU-1 | 48.12 | □□□□□□Pa at□□ | 1.26 | 260 | 87.97 | 0.06 |

Nota que flurochloridone tem dois isomers (cis e trans) com ponto de derretimento diferente, e nossa invenção permite encapsulation de materiais sólidos e líquidos (adsorbed/absorbed/solubilized plano suprem com gás materiais em um apoio sólido ou líquido) facilmente.

Análise de IR de Racer™ CS mostra que a parede das cápsulas está composta de TDI e PAPI, enquanto em nossa invenção o TDI é substituído pelo muito menos tóxico e menos reactive TMXDI. Nossas condições especiais de encapsulation nos permitem perfeitamente emparelhar o físico-químico e químico (considerando uso agrícola) características de Racer™, com um complety capules diferente' composição de parede, colóide protetor (por LC-MS identificou como tipo de Daxad™ 23 em Racer™), emulsificador primário (pelo LC-MS e preparação de amostra de substância química identificadas em Racer™ como tipo de Pluronic™ L64), e outro coformulants.

Nós observamos que o microcapsules que outorga para nosso espetáculo de processo uma estrutura tridimensional esférica, porém, as esferas às vezes têm uma depressão (DEP) na superfície - indicou em Figuras 1 e 2 pela seta - (às vezes, a superfície que corresponde à área de invaginated é quase a metade da superfície da cápsula total), que nós ou não achamos em outro agrochemicals de microencapsulated comercial em microcapsules para outros propósitos. A reação específica TMXDI + PAPI + monomer de carbamide de acetileno é acreditado à razão deste efeito.

A determinação de unencapsulated que ingrediente ativo é feito como segue (para isto e o resto dos exemplos):

Filtração da amostra de formulação suspendeu em água:

-100mg de amostra de CS suspenderam em 15ml água-dipropylene mistura de glycol

- Filtro por filtro de fibra de glas
- Lave com 2 x 5ml água-dipropylene mistura de glycol
- Determinação de a.i. no filtrado por HPLC-UV ou análise de GC-FID

O HPLC condiciona nós usamos iChrospher de wereL normalmente 100 CN - 5µm, 250 x 4 mm; Termostato de coluna: 32°C; Volume de injeção: 10µl; Fase móvel: 97% (v/v) n-Hexane, 3% (v/v) Isopropanol; Fluxo: 1ml / min; Detector: às 240nm; Tempo de análise: 35.0 minutos.

EXEMPLO 3

Uma formulação como descrito em Exemplo 1 foi feito em qual a parede que forma material foi substituída pela prepolymerized etherified urea formaldeído resina, Beetle™ 80, sendo o prepolymerization baseado no processo sugeriram em EUA 6,485,736. Então a quantidade inteira de Tetramethoxymetyl acetileno carbamide e isocyanates foi substituída

adequadamente da parede que forma materiais, e o gama-butyrolactone afastado da fórmula. Um detalhe do presente de microcapsules na formulação de flurochloridone logo após terminando o processo levado fora como em exemplo 1 exatamente (com as anteriores modificações) (detalhe em Figura 3), sendo o tamanho de partícula irregular, e que o microcapsules são maiores e libertam o conteúdo imediatamente na fase de água. O tamanho de partícula mau é 29.3 μm, e o percentil 90 são 71.64 μm, enquanto fazendo o microcapsules inadequadamente grande e muito frágil.

EXEMPLO 4

No laboratório, formulações adicionais como em Exemplo 3 estava preparado, enquanto usando o mesmo wt% relações como em exemplo 1, mas para 1 L de formulação acabado. 14 reatores com esfriar e aquecer sistema (camisa de água) de volume 2L era em série fixo.

Depois de emulsificação final, ajustes de pH correspondentes e adição de solução de estabilidade final, mexendo e permitindo a mistura final para alcançar temperatura de quarto, o tamanho de partícula estava imediatamente medido, enquanto significando Perc. 90 o "Percentil 90" estatístico (10% do microcapsules têm um diâmetro mau que o valor dado). O unencapsulated de ingrediente ativo está medido através de centrifugation o microcapsules e analisando o supranatant então em um GC-FID, com um método analítico validado. A estabilidade de emulsão foi testada o spefications de FAO/WHO conforme para estabilidade de emulsão de lambda-cyhalothrin CS (uma formulação do mesmo tipo (suspensão de cápsulas), este documento incorporado nisto por referência. Só valores com estabilidade de emulsão "muito boa" contagem obedece o requirems de separação de oil/cream e formação de cristais na formulação emulsificada em água. A cristalização foi subjectively (mas consistant entre avaliações de amostras diferentes) enfileirou, de acordo com observação de 5 amostras da formulação não diluída ao microscópio a x10 de objetivos e x40. Em Figura 4 nós mostramos os cristais em Ex. 4-1 depois de 240 horas de armazenamento a 35 °C.

Resultados são como segue:

| | | particle size in μm | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | average | Perc. 90 | a.i. unencapsulated | Observations –storage for cryst. At 35 °C- | |
| Ex. 4-1 | Cymel™ | 28.3 | 98.0 | 30% | very high | + bad |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 350 | | | | crystalization after 240 h | emuls. stability |
| Ex. 4-2 | Dynomin™ MM9IIp | 54.5 | 133.7 | 49% | very high crystalization after 240 h | + bad emuls. stability |
| Ex. 4-3 | Cymel™ 323 | 26.0 | 84.6 | 15% | medium crystallization after 240 h | + good emuls. stability |
| Ex. 4-4 | Cymel™ 1168 | phase inversion - no formation of microcapsules | | | | - |
| Ex. 4-5 | Cymel™ 1116 | 32.2 | 54.9 | 18% | medium crystallization after 240 h | + bad emuls. stability |
| Ex. 4-6 | Dynomin™ MB-14-B | 67.4 | 154.8 | 5% | low crystallization after 240 h | + bad emuls. stability |
| Ex. 4-7 | Cymel™ 1156 | 19.6 | 79.9 | 19% | medium crystallization after 240 h | + good emuls. stability |
| Ex. 4-8 | Cymel™ 1125 | 11.8 | 38.7 | 13% | very low crystallization after 240 h | + good emuls. stability ; very fragile microcaps ules |
| Ex. 4-9 | UFR™ 60 | 21.0 | 174.4 | 11% | medium crystallization after 240 h | + very bad emuls. stability |
| Ex. 4-10 | UI-27-IX™ | 11.9 | 178.2 | 29% | very high crystalization after 240 h | + very bad emuls. stability |
| Ex. 4-11 | Cymel™ 1172 | 14.8 | 21.9 | 2% | very low crystallization after 240 h | + very good emuls. stability |
| Ex. 4-12 | Cymel™ 1171 | 17.6 | 29.9 | 3% | very low crystallization after 240 h | + very good emuls. |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | stability |
| Ex. 4-13 | Cymel™ 1170 | 9.1 | 21.3 | 1% | very low crystallization after 240 h | + very good emuls. stability |
| Ex. 1 | Powderlink ™ 1174 | 7.8 | 16.7 | 0% | no crytallization after 240 h | + very good emuls. stability |

Nós podemos observar que as únicas formulações aceitáveis são esses formulados com ACDs, e destes, essas combinações comerciais que contêm uma quantia significante de monomers (ou dimers ou cronômetros) (Ex 4-11, 4-12, 4-13 e 1) dê os melhores resultados. Porém esses carbamide de acetileno cruz-linkers contendo uma mais baixa quantia de resultado de monomers em tamanhos de partícula mais altos. Ex. 4-8, baseado em uma resina de benzoguanamin, são interessantes no senso de que o tamanho de partícula do microcapsules é muito apropriado, presentes umas propriedades de emulsificação muito boas, mas nós só percebemos isso com manipulação por observar as cápsulas no microscópio uma parte significante deles está quebrado. Todos o melamine e combinações de urea mostraram um desempenho ruim, com quantias altas de unencapsulated Flurochloridone e formação subseqüente de cristais. Em exemplos 4-8, nós poderíamos observar aglomeração reversível como mostrado em Figura 5.

EXEMPLO 4

No exemplo seguinte, nós usamos um emulsificador primário diferente e sistema de colóide protetor. Como em exemplos prévios, nós recorremos a Exemplo 1 como um modelo, e aqui nós executamos algumas modificações A solução LignoGAT™, baseado em um produto polímero de reação que contém lignosulfonates foi substituído (e na mesma quantidade) por Agrimer™ AL10 e PVP 15 (ração em wt.% 1: 1). neste processo nós temos microencapsulated Quizalofop-pethyl dissolveu em Solvesso 100 às 50% (morno).

Para reduzir o tamanho de partícula (é esperado que isso seja maior porque a mudança de LignoGAT™ para esta mistura nova) foi aumentada a velocidade do agitador de tensão de tosquia alto a 3500 rpm durante 5 minutos. O microcapsules resultante tiveram um tamanho de partícula mau de 5.1 μm e um percentil 90 de 8.3 μm. Propriedades de emulsificação (5% da formulação em água em um 100 mL que medem cilindro) espetáculo nenhuma separação de fases depois de 2 h, nenhuma formação

cristalina. O resíduo peneirando molhado -150 μm -, era 0.03% e dispersibility e suspensibility eram, respectivamente, 81% e 89%.

EXEMPLO 5

Neste exemplo nós microencapsulate Exemplo 1 de acordo com mesmos componentes e proporções (fazer 1 L de formulação) menos o seguinte:

Ex. 5-1: mistura de isocyanate TMXDI e PAPI e Powderlink™ 1174 [precisamente goste em Ex. 1]

Ex. 5-1: mistura de isocyanate TDI e PAPI.

Em ambas as tentativas nós encapsulamos fenvalerate, também dissolveu em um solvente hidrocarboneto-baseado às 50% (Marcol™) - com aquecimento moderado prévio para 50 °C e misturando, deixando a mistura então para esfriar abaixo. A formulação final é então um Esfenvalerate 250 Suspensão de Cápsulas de g/l (g/cm3 de density=1 pretensioso).

São mostrados resultados na mesa seguinte:

| | Process as in Ex. 1 | particle size in μm | | |
|---|---|---|---|---|
| | | average | Perc. 90 | a.i. unencapsulated |
| Ex. 5-1 | TMXDI + PAPI | 0.9 | 1.5 | 0.9% |
| Ex. 5-2 | TDI + PAPI | 3.8 | 23.2 | 31% |

Como podemos ver nós, a reação com TDA e PAPI resultou em um tamanho de partícula aceitável das cápsulas formado, porém a quantia de material de unencapsulated era muito alta (32%) - análise por centrifugation e HPLC-UV de supranatant -. Nós observamos que a reação procedeu com vigoroso desenvolva de CO2, e um aumento de temperatura súbito foi notado (o 2 reator de L entrou até 75 °C em Ex. 5-2, enquanto o Ex. 5-1 a temperatura de máximo registrada era 58 °C). Observação debaixo do microscópio mostrou que vários pedaços microscópicos de material de parede tinham reagido sem formar uma parede (assim nenhum material de microencapsulated). Tudo estes mostraram que o processo com o mais reactive TDI estava descontrolado (não bastante tempo permitir um emulsificação bom ao mesmo tempo que o material de parede é formado), isto é, o processo com TDI é menos previsível e menos capaz ser manipulado que o processo com TMXDI + PAPI + ACD.

EXEMPLO 6

Uma formulação de lambda-cyhalothrin foi feita de acordo com a fórmula

seguinte (500 L). Nós temos splitted os componentes que outorgam a funcionalidade deles/delas. A primeira Mesa em Ex. 6.1 estão se referindo para a fase de água e a fase de óleo até o emulsificação / encapsulation precisaram de materiais. Em Mesa Ex. 6.2 nós temos as combinações que respondem pela estabilidade da formulação. Alcançar 100% da formulação,

Tabela Ex. 6.1. componentes dos Materiais de Microencapsulation Básicos (BMM)

BMM

| OIL PHASE | Wt.-% |
|---|---|
| lambda cyhalothrin | 20 |
| Solvesso 150 | 30 |
| □-Butyrolactone | 0,22 |
| Powderlink 1174 | 3 |
| TMXDI | 5 |
| PAPI | 1 |
| acrylic graft copolymer | 0.6 |
| dibutyltinlaurate | 0.005 |
| WATER PHASE | |
| Water | 29.1 |
| 5% Agrimer AL-10 in water | 4.5 |
| 20% carboxymethylcellulose in water | 4 |
| 30% gamma-cyclodextrin in water | 1 |
| LignoGAT | 2 |
| Antimussol 4459 | 0,1 |
| Citric.Ac | 0.02 |
| polyvinyloleate polyethylenglycol ester (80,000 D) | 8 |
| Cycat 4040 | 0.15 |
| TOTAL | 100 |

Tabela Ex.6.2

| STABILITY MIXTURE + BMM | |
|---|---|
| | wt (%) |
| Water | 33.3 |

| | |
|---|---|
| Propylenglycol | 6 |
| Germal II | 0.05 |
| Atlox 4913 | 0.8 |
| 5% Agrimer AL-10 in water | 1.5 |
| 25% Ceratonia siliqua gum in water | 1.5 |
| GAT-3818 | 1.8 |
| 5% Hostaphat B310 | 0.7 |
| 20% PVA in water | 10 |
| Proxel® | 0.1 |
| BMM | 44.25 |
| TOTAL | 100 |

Encapsulation condiciona dos componentes de abovementined era:
Emulsificação feito muito lentamente (de acordo com volume total) evitar inversão de fase enquanto strirrer de âncora a 100 rpm e agitador de cowless a 1500 rpm.
Temp. de reação: 50 °C
Agitador de tensão de tosquia alto a 6000 rpm durante 5 minutos durante encapsulation (MDH). Adição de Cycat 4040.
Curando de microcapsules às 55°C durante 4 horas.
As características desta formulação são a seguinte (todos os parâmetros medidos unificados por FAO especificações and/or métodos de CIPAC):
Lambda Cyhalothrin: 10.05 g/L
Suspensibility (CIPAC MT.161): 99 wt -%
gama de pH (CIPAC MT.75,2): 6,4 + / - 0,5
Tamanho de partícula através de Laser Mastersizer Micro 2.18: D[v, 0.5] = 1,05 μm
D[v, 0.9] = 2,28 μm
Viscosidade por Haake Rheowin Profissional 2,67: (viscosidade) em Pas à 1 (1,0) = 2,73
(viscosidade) em Pas às 10(10,0) = 0,08
ponto de rendimento (0) em Pa a = 0 = 7.41
Densidade às 20°C (A.Paar DMA 38): 1,0318 + / - 0,0012 g/mL
EXEMPLO 7
Nosso processo de microencapsulation difere com respeito com tudo publicou patentes que mundialmente são usado em uma balança industrial para agrochemicals na química básica envolvidas, a natureza e estrutura da parede e as características de physicochemical do próprio microcapsule. Porém, poder fazer uso de nossa invenção, é um objetivo

adicional para poder realizar a taxa de liberação, e a equivalência química dos ingredientes inertes para já produtos registrados já no mercado (por comercializar propósitos de licenças). Estando por baixo de nossa própria invenção, e surpreendentemente, nós achamos isso com a escolha correta de combinações de carbamide de acetileno apropriadas, surfactant e sistema de estabilização e reação condiciona, as características de physicochemical das formulações comerciais como um todo (isto é, os parâmetros relativo a leis como EEC 91/414, Especificações de FAO/WHO, etc) pode ser realizado por nossa invenção, surpresively e de modo bastante diferente para a arte prévia. É precisamente a escolha de baixo glycolurils de reactive, as condições moderadas de reação (temperaturas muito mais baixo que teached em arte anterior documenta), a evitação de amines adicional ou sulfurado compõe como catalisadores ou parede que formam materiais, e a terminação realizou através de ácidos orgânicos, o que nos permite fazer formulações alfaiate-feitas com uma taxa de liberação mirada (wheter oder rápido prolongaram) e eficácia biológica.

Para demonstrar isto, nós fizemos uma comparação de nosso processo de microencapsulated por obter uma formulação comercial de lambda-cyhalothrin EEC 91/414 de acordo. O material de referência é uma amostra de Karate™ Zeon 10 CS.

Encapsulation de GAT Lambda-cyhalothrin 10 CS (GAT-lCy) era terminado de acordo com o processo descrito em Ex 6 (com consideração de uma explicação extensa do processo, isto tem o ser descobriu por completo em and/or de exemplos prévio na descrição). Os anteriores determinados valores sempre são um mau de 10 amostras diferentes, e diferenças estatísticas são avaliadas pelo teste de t-estudante, com transformação apropriada para normalização de dados através de arcsin(sqrt(x)) para valores de porcentagem.

Em Figura 7 podemos ver nós que o tamanho de partícula da formulação é muito semelhantemente distribuído de acordo com nossa invenção, mas diferenças não são significantes, ou em mau ou percentil 90, e ambos os produtos obedecem Especificações de FAO.

Relativo a suspensibility, FAO especifica um mínimo de 80% Lambda-Cyhalothrin achado em suspensão depois de 30 minutos em CIPAC água standard o D. Ambos os produtos são bem anteriores do mínimo, GAT-lCy e KZ mostraram 99.2% de suspensibility, sem diferenças significantes no teste de t-estudante, igualmente.

A espontaneidade de dispersão em [%] era determinado de acordo com CIPAC MT 160. O FAO especifica um mínimo de 90% Lambda-

Cyhalothrin achado em suspensão depois de 5 minutos em CIPAC água standard D a 30 2 °C. GAT-lCy mostra 92% de dispersão, enquanto KZ mostra 94%, mas sem diferenças significantes no teste do t-estudante.

O pourability em [%] era determinado de acordo com CIPAC MT 148. Regularmente, a viscosidade está medida no laboratório predizer como o pourability serão (é mais rápido, mais barato e mais fácil para medir a viscosidade), mas as especificações de FAO só mostram para este teste de pourability, porque é o "real" efeito em como a viscosidade pode influenciar o produto: isto é, faça difícil controlar ou, em partiular, tirar o conteúdo do pacote de agrochemical ou engarrafar, e enxaguar as garrafas por razões ambientais. O FAO especifica um "resíduo" de maxiumum de 1.5%. O pourability de GAT-lCy é equivalente ao pourability de KZ e obedece o FAO Especificação 463/CS (2003) para o "resíduo depois de enxaguar". Valores (não tendo nenhuma diferença estatística significante) era:

Resíduo e resíduo depois de enxaguar, respectivamente, para GAT-lCy: 2.6% e 0.3%

Idem para KZ: 2.1% e 0.3%, com não diferenças significantes estatísticas.

A espuma persistente em [mL] depois de 1 minuto era determinado de acordo com CIPAC MT 47.2. e nenhum das amostras apresentou qualquer espuma persistente depois de 1 minuto.

Todo junto, ambas as amostras obedecem especificações de FAO e eles não diferem statistically em qualquer valor.

EXEMPLO 8

Liberte taxa de GAT-lCy e KZ.

Para a taxa de liberação nós usamos a diretriz de OECD para a prova de substâncias químicas Não. 428. As formulações testadas foram (pairwise) GAT-lCy 10 g/L e GAT-lCy 5 g/L (produziu exemplo 6 de acordo) comparou com produtos de Syngenta de mesmas características (KZ 10 g/L e KZ 5 g/L). Uma tentativa experimental foi executada para cada amostra.

O resuts são mostrados em Figo. 8 e 9. pode ser apreciado que GAT-lCy tem uma liberação mais rápida inicialmente em ambos os tipos de amostras (devido aos poros parcialmente mais largos no microcapsules originado pelo carbamide de acetileno quatro-tocado usado). Porém, às condições da análise, o conteúdo de cyhalothrin de lambda nas celas de receptor no caso de KZ (5 CS e 10 CS) é mais baixo.

EXEMPLO 9

Um suspoemulsion que conteve 250 g/L de Metazachlor e 33.3 g/L de Clomazone foi feito. Em um suspoemulsion, moeu um sólido finamente

ou dispersou ou emulsificou ingrediente ativo está na fase de água de continous, enquanto a fase descontínua é constituída através de microcapsules. Nós nos referimos neste exemplo como preparar o microencapsulated separe do suspoemulsion, isto é, microcapsules de clomazone. A suspensão concentra isso forma parte da formulação, enquanto sendo isso concentram um moeu e Metazachlor espalhado (técnico foi produzido o DE 2849442 patente expirado conforme, enquanto outorgando o exemplo que descobre suspensão de metazachlor de monoclinic mais exatamente. Metazachlor também pode ser produzido de acordo com EP 12216 exemplos 2 de acordo (um) ou (b) ou exemplo 4 (um) ou (b) ou (c).

A fórmula da suspensão de cápsula de clomazone consiste nos ingredientes seguintes, enquanto sendo o processo como o a pessoa usaram para microencapsulation de lambda-cyhalothrin:

| Ingredients | |
|---|---|
| Oil phase | parts |
| Powder link 1174 (60% in gamma – butyrolactone) | 0.80 |
| Specflex NE 138 Isocyanate (PAPI) | 2.25 |
| TMXDI | 1.12 |
| Clomazone technical | 45.00 |
| Catalyst I (dibutyltindilaurate) (1% in solvesso 200) | 0.14 |
| Soft complex | **1** |
| Water | 89.80 |
| Agrimer AL10LC | 3.00 |
| Agrimer VEMA | 1,00 |
| Reax 100 | 5.00 |
| Kraftsperse 25 M | 1,00 |
| Ascorbic acid | 0.20 |
| Water phase | |
| Soft complex | 50.65 |
| Antifoam | 0.015 |

| | |
|---|---|
| Germal II | 0.025 |
| Catalyst II | |
| Cycat 4040 | 0.15 |

A suspensão concentra de Metazachlor só é seguindo preparado a receita:

| | |
|---|---|
| Metazachlor formulation | JF01 030805 |
| General Water Phase | wt-% |
| Water | 57.64 |
| Atlas G-5000 | 14.70 |
| Atlox 4913 | 13.40 |
| Antimussol 4459 | 0.034 |
| PVP K90 Solution (5% in water) | 13.30 |
| Phosphoric acid 85% | 0.02 |
| Sodium hydroxide | 0.51 |
| Germall® II | 0.07 |
| Metazachlor SC concentrate | |
| General water phase | 48.90 |
| Metazachlor technical | 51.10 |

Então o Metazachlor suspenso está misturado com a suspensão de cápsula de clomazone do modo seguinte:

| Ingredients | |
|---|---|
| | Parts |
| Metazachlor concentrate (as above) | 51.8942 |
| Clomazone concentrate (as in abovementioned table) | 6.7418 |
| Water | 24.8534 |
| PVP K90 Solution (5%) | 3.0000 |
| Madeol | 2.5000 |
| Atlox 4913 | 5.0000 |
| Keltrol (2% in water) | 1.5106 |

| | |
|---|---|
| Pangel (1% in water) | 5.0000 |

Esta formulação tem as características mostradas em Figuras 11 (tamanho de partícula) e Figura 12 (viscosidade). UM quadro do microcapsules é mostrado em Figura 6.

EXEMPLO 10

Um material de retardant de chama (óxido de antimônio) era microencapsulated que outorga junto para esta invenção o material de mudança de fase (PCM) perfluorodecane, outorgando o processo descoberto nesta invenção. A fase de água foi borrifada secado para obter uma formulação fluida de microcapsules depois.

EXEMPLO 11

O microencapsulations seguinte de fluroxypyr eram terminados, enquanto outorgando para a fórmula de suspensão de cápsula de clomazone exemplo 9, e a fase de água de exemplo 6. Como um teste comparativo nós executamos o microencapsulation que outorga o estado da arte que usa TDI e PAPI que mostraram um tamanho de partícula comum de 2.73 μm e um percentil 90 de 15.79 μm.

São representadas as medidas de cada exemplo em Figura 10, e era adequadamente terminado ao microcapsules eles.

Nós testamos a parede que forma material quando composto de:

Specflex NE 138..... 2.25 partes

TMXDI..... 1.12 partes

ACD como segue:

Exemplo 11-1 Trimetoxymethoxymethyl monometylol acetileno carbamide. 0.80 partes

Exemplo 11-2 Tetramethoxymethyl acetileno carbamide..... 0.80 partes

Exemplo 11-3 Tetramethoxymethyl acetileno carbamide..... 0.90 partes

Exemplo 11-4 Tetrabutoxymethyl acetileno carbamide..... 0.50 partes

Exemplo 11-5 Tetrapenthoxybutoxyl acetileno carbamide..... 1.00 partes

Os resultados são mostrados em Figo 12, onde são apreciadas diferenças conforme o tipo e quantidade de derivado de carbamide de acetileno.

EXEMPLO 12

Foram feitas duas formulações: o um exemplo 6 de acordo (Ex. 12-1) e a mesma formulação mas substituindo a parede que forma TMXDI material por TXDI, e removendo a presença de 3% de carbamide de acetileno de tetramethoxymethyl (ex. 12-2).

O conteúdo de isocyanates residual foi testado por derivatization da amostra com 1-(9-anthracenenylmethyl)pyperazine e descoberta a 254 nm no HPLC-UV. Como o propósito da análise era comparativo, não foi feito um quantitation em por cento de peso. Porém, as unidades de AU da UV-

absorção são um cheque definido (para igualmente injetou 10 μL de soluções 50 mg/mL em acetonitrile de amostra) comparar a quantia de TDI residual, TMXDI e PAPI (até onde eles coelute simultaneamente). Os resultados mostraram aquele Ex. 12-1 AU tido avaliam de 641 mV (sobre limite de descoberta), enquanto Ex. 12-2 AU tido avaliam de 11 mV (debaixo de limite de descoberta). Assim, o uso de ACD preveniu a presença de isocyanates residual na formulação de agrochemical.

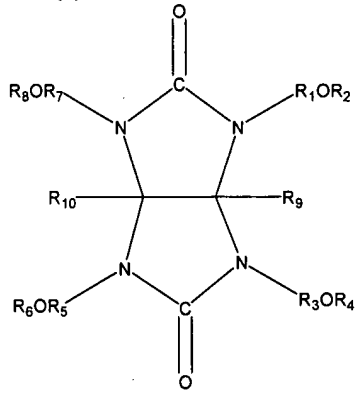
# REIVINDICAÇÕES

1. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada" *caracterizada* por ser Microcapsulas que incluem material com uma solubilidade em água abaixam que 750 mg/L às 20°C, caracterizou dentro que a parede do microcapsules é formada por meio de uma reação de polimerização de interfacial da parede que forma materiais:

(a) isocyanate(s de aliphatic), e

(b) isocyanate(s aromático), e

(c) compound(s) de fórmula (I) - derivado de carbamide de acetileno –




(I)

em que

R1, R3, que R5, R7, são, independentemente um para um ao outro, methylen, ethylen, n-propylen, isopropylen, n-butylen, isobutylen, segundo-butylen, tert-butylen

R2, R4, que R6, R8, são, independentemente um para um ao outro, metil de hidrogênio, etilo, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, segundo-butyl, tert-butyl

R9, R10 são hidrogênio ou hydroxymethyl;

combinações incluindo (eu) todo isômere e configurações de stereochemical que podem estar presentes e também oligomeric forma de combinações (eu) em que o número de mols de (eu) é de 2 a 10; e

o microcapsules têm um diâmetro mau de 0.3 a 25 μm, quando medido com um laser difração partícula sizer analisador convencional, diluição habitual prévia em água debaixo de agitação.

2. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 1, *caracterizada* dentro que as relações de parede que forma materiais são isocyanate de aliphatic: isocyanate aromático de 1:3 a 1:1; isocyanate aromático: combinações (I) de 9: 1 a 4: 1; isocyanates de aliphatic: combinações (I) de 2: 1 a 5: 1, ou selecionou de tal um modo que a relação entre a três parede que forma materiais e a forma particular

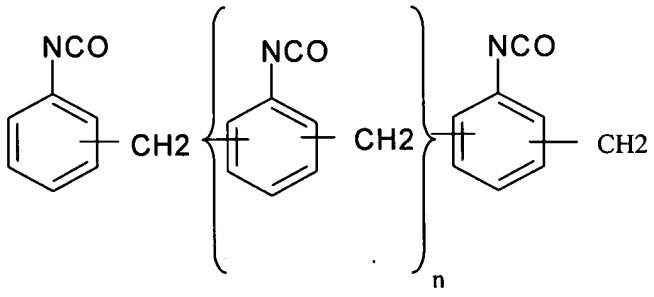
deles/delas é: isocyanate de aliphatic de monomeric: prepolymeric isocyanate aromático: monomeric compõem (I) de 3: 6: 1.

3. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 1, *caracterizada* naquele R2, R4, R6, R8 que tem o significado de hidrogênio na mesma combinação particular (eu), é limitado a um ou dois.

4. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 1, *caracterizada* em que o isocyanate aromático é um monomeric isocyanate aromático ou um prepolymeric isocyanate aromático.

5. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 1, *caracterizada* em que o isocyanate de aliphatic é um isocyanate de aliphatic de monomeric ou um isocyanate de aliphatic de prepolymeric.

6. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 1, *caracterizada* em que o isocyanate aromático de reivindicação 1 (um) tem a fórmula (II):




(II)

em que n=0 para n=6

7. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 1, *caracterizada* dentro que o isocyanate aromático é diphenylmethane-4-4'-diisocyanate, optionally, com misturas da posição deles/delas ou isomers de stereochemical ou PAPI.

8. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 1, *caracterizada* dentro que o isocyanate de aliphatic é diisocyanate de m-tetramethylxylene ou TMXDI.

9. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e

decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 1, *caracterizada* dentro que o compound(s) (eu) de tem(teve) um conteúdo em hydroxyalkyl se agrupa até 50%.

10. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 1, *caracterizada* dentro que o compound(s) (eu) is(are) composto de compound(s de monomeric) (eu) onde o substituents R1, R2, R3, R4 são iguais entre eles, R5, R6, R7, R8 são iguais entre eles, e R9 e R10 são átomos de hidrogênio.

11. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 1, *caracterizada* dentro que a combinação (eu) é N, N, N ", N " '- carbamide de acetileno de tetrabutoxymethyl ou N, N, N ", N " '- carbamide de acetileno de tetramethoxymethyl ou N, N, N ", N " '- carbamide de acetileno de tetramethoxyethyl ou N, N, N ", N " '- carbamide de acetileno de tetraethoxyethyl ou N, N, N ", N " '- carbamide de acetileno de tetrapropoxymethyl.

12. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 1 ou qualquer combinação satisfatória das reivindicações precedendo, *caracterizada* dentro que o compound(s) (eu) is(are) sólido a 20 °C.

13. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 1, *caracterizada* dentro que o material de microencapsulated é selecionado do grupo: flurochloridone, pyrethroids, naturalmente-acontecendo pyrethrins ou misturas disso, lambda-cyhalothrin. gama-cyhalothrin, supercyalothrin, deltamethrin, alfa-cypermethrin, clomazone, trifluthrin, phenothrin, alachlor, acetachlor, pendimethalin, trifluralin, organophosphates, chlorpyrifos, endosulfan, fenoxaprop, fungicidas de triazole, tebuconazole, propiconazole, ketoconazole, triadimenol, epoxiconazole, fluroxypyr.

14. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 1, *caracterizada* por apresentar uma formulação de agrochemical, caracterizou dentro que o microencapsulated and/or material suspenderam material o água fase outorgando contém combinações de flurocloridone and/or lambda-cyhalothrin and/or clomazone and/or metazachlor and/or alachlor, com outros praguicidas ou agrochemicals, inclusive antídotos, safeners, semiochemicals de and/or de

annelicides.

15. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 1, *caracterizada* dentro que o material de microencapsulated é que tebuconazole onde a fase de óleo contém um solvente do tipo substituíram N-alkyllactam ou N,N-dimethylalkylamide.

16. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 1, *caracterizada* em que a fase de óleo contém um bloco copolymer com um hidrófilo-lipophilic equilibre de cerca de 3-7, em uma concentração de 5 a 25% da parede que forma materiais.

17. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 1, *caracterizada* dentro que a fase de óleo contém um antioxidante ou mistura de antioxidantes.

18. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada" *caracterizada* Ppor ser um pocesso de microencapsulation por reação de polimerização de interfacial caracterizada dentro que um água-immiscible fase é inclusa em microcapsules, enquanto sendo água a fase contínua;
e o microcapsules' parede é formada pela reação de:
(a) isocyanate(s aromático)
(b) isocyanate(s de aliphatic)
(c) compound(s) de fórmula (I); e os passos do processo são:
Duas fases estão preparadas:
a) uma fase de óleo é preparada misturando, dissolvendo and/or que dispersa um ou materiais mais ativos, e misturando, enquanto dissolvendo e/ou que dispersa os componentes seguintes:
a.1.) os materiais polímero-formando (a), (b) e (c), acording combinações satisfatórias de preceder reivindicações
a.2.) um óleo solúvel ou catalisador de dispersible satisfatório para a formação de um polímero de carbamide de acetileno polyurea-substituído
a.3.) eventualmente um solvente ou dispersant
a.4.) eventualmente um surfactant óleo-solúvel
a.5.) um ingrediente ativo ou uma mistura de ingredientes ativos que no caso de uso agrícola são agrochemicals ativo, em outros campos correspondentemente é os materiais de mudança de fase, tintas, materiais de thermosetting ou o ingredient(s necessário) isso é microencapsulated - para cada aplicação particular ou campo.
a.6.) ingredientes ativos eventualmente adicionais, dissolveu ou dispersou

na fase de óleo, coformulants para a estabilidade do água-immiscible ou materiais solúvel em água, para a estabilidade de outro coformulants, para a estabilidade do microcapsules, estabilidade de qualquer componente contra luz - por meio de combinações orgânicas -, contra and/or térmico contra and/or de tensão de pressão contra contaminação de microbiological, ou para a estabilidade da formulação como um todo.

b) uma fase de água é preparada misturando, enquanto dissolvendo and/or dispersando

b.1.) água

b.2.) um único emulsificador ou uma mistura de emulsificadores

b.3.) um polímero do tipo de PVA ou PVP ou qualquer derivado disso, ou qualquer mistura de polímero ditos

b.4.) um lignosulfonate ou uma mistura de lignosulfonates

b.5.) optionally agente de molhadela

b.6) coformulants eventualmente adicional por ajustar o pH às 6-7 ou por melhorar a estabilidade do água-immiscible ou materiais solúvel em água, a estabilidade de outro coformulants, a estabilidade do microcapsules, a estabilidade de qualquer componente contra luz - especialmente o do ingredient(s ativo) -, and/or térmico pressionam tensão and/or microbiological contaminação, ou a estabilidade da formulação como um todo (estabilidade de physicochemical).

II) A fase de óleo é incorporada à fase de água a aproximadamente 45-70 °C, com agitação, a temperatura que depende da reatividade e a escolha de catalisador na fase de óleo, sendo um período final de tensão de tosquia alta para um período de alguns minutos,

III) Isto provoca o emulsificação da fase de óleo na fase de água e ao mesmo tempo a formação do microcapsules' parede está começando a ser formada, a uma temperatura que varia de 60-90 °C,

IV) Então é somado um catalisador que provoca a formação a parede de um microcapsule de polímero misturado polyurea-substituiu carbamide de acetileno,

V) Mexendo da solução de reação formaram, com uma muito baixa tensão tosquiando - baixo bastante para não quebrar o microcapsules - durante aproximadamente 1-4 horas

VI) Optionally que aumenta a temperatura até 70-90 °C para passo V

VII) Optionally, adição de coformulants com a finalidade de pH ajuste final de 3 a 12, modificadores de viscosidade, molhando os agentes, agentes de antifreezing, antimicrobials, protetores contra luz, e qualquer outro coformulant satisfatório com a finalidade da formulação de microencapsulated, sendo possível e opcional somar todas estas

combinações ou alguns deles, na água ou fases de óleo previamente descreveram: Eu) um) ou eu) b).

19. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada" *caracterizada* por ser um processo para a preparação de uma formulação de agrochemical da suspensão de cápsula de tipo que inclui microcapsules reivindicação 18 de acordo inclusive os passos seguintes:

(um) provendo, a uma temperatura de 45 °C para 70°C, uma dispersão de (i) um água-immiscible fase que inclui o agrícola ativo água-immiscible material ou materiais ser encapsulado, um isocyanate aromático, um isocyanate de aliphatic e uma combinação (eu), eventualmente um solvente satisfatório por dissolver qualquer precedendo combinação que pode ser um sólido, eventualmente um dispersant se a combinação ativa é um sólido, e eventualmente também um surfactant,

(ii) uma fase aquosa que inclui uma solução de água, um surfactant ou misturas disso, um colóide protetor ou misturas disso, um polímero surfactant tendo e propriedades de colóide protetoras; e

(b) aquecendo e mantendo disseram dispersão em uma gama de temperatura de 60 °C para 90 °C; ao que disse água-immiscible material é encapsulado dentro de carbamide de acetileno polyurea-substituído discreto misturou documentos anexos de microcapsular de polímero.

(c) uma vez o microcapsules são formados e a parede que forma materiais é consumida substancialmente, optionally que somam uma solução de água que contém o coformulants precisaram para uma formulação agrícola funcionalmente utilizável que inclui modificadores de viscosidade, barros ou materiais de mesoporous semelhantes, hydrocolloids, agentes de antimicrobiological, protectants de UV, molhando os agentes, surfactants adicional,.

20. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 18, *caracterizada* dentro que o a.4 combinação) ou b.2) é um (metha)acrylic enxertam copolymer.

21. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 18, *caracterizada* dentro que o compound(s) a.4) ou b.2) is(are) escolhido do grupo de surfactants: álcoóis de ethoxylated, propoxy de e/ou de ethoxy bloqueiam copolymer, álcool de polyvinyl, pyrrolidone de polyvinyl e qualquer derivado ou copolymers de enxerto de surfactants dito.

22. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e

decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 18, *caracterizada* dentro que o surfactant(s) acrescentou à fase de água é um ester de polyethylglycol de um polyhydroxy ácido gorduroso com um peso molecular de cerca de 10000 a 25000 Daltons.

23. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 18, *caracterizada* dentro que o compound(s) a.4) and/or b.2) is(are) um polyvinyl ester ácido gorduroso ou um polyakyl(metha)acrylate com um peso molecular de cerca de 100000 a 200000 Daltons.

24. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 18, *caracterizada* dentro que o ácido gorduroso do surfactant descobriu em reivindicação 22 ou 23 é ácido de stearic.

25. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 18, *caracterizada* dentro que 20 a solução I) b) contém um consistindo complexo em uma mistura de, em por cento de peso, um lignosulfonate às 15-25%, um álcool de polyvinyl às 5-15% e molha até 100% (em peso%), o ser de combinações escolhido de tal um modo que são dissolvidos o lignosulfonates e o álcool de polyvinyl por completo em água, e esta solução está aquecida até 60-90° durante 5-20 minutos que antes de uso no processo de reivindicação 18.

26. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 19, *caracterizada* dentro aquele adicional é somado uma suspensão concentre para a preparação de uma formulação de agrochemical do tipo ZC que inclui os passos:

i) uma suspensão aguada de microcapsules é reivindicação de acordo preparada 31 passos (um) e (b)

ii) uma suspensão concentra em mídia aguadas está preparado com os ingredientes ativos desejados ou uma pluralidade deles (contanto que eles sejam quimicamente compatíveis em tais mídia e eles têm um uso agrícola benéfico) de um modo habitual, por meio de moer e prover coformulants necessário e optionally, provendo um ingrediente ativo solúvel em água adicional ou uma pluralidade deles mais adiante (contanto que todos os ingredientes ativos sejam quimicamente compatíveis e eles têm um uso agrícola benéfico), e coformulants necessário

iii) misturando i para as suspensões) e ii), contanto que a mistura de ingredientes ativos tenha um uso agrícola benéfico

iv) acrescentando coformulants eventualmente à mistura para a

estabilidade de formulação e funcionalidade, no caso que tal coformulants já não são nenhum presente, ou não na quantia desejada, na mistura formada até este passo ou optionally tal coformulants têm já sendo somado nos passos prévios na quantia desejada para estar presente na formulação final.

v) filtrando a mistura de iii eventualmente) ou iv) evitar presença de indesejável precipita isso pode afetar a funcionalidade correta da suspensão concentre em termos de evitar bloqueio de filtros de bocal e filtros durante aplicação final da suspensão concentre no campo.

27. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 1, *caracterizada* em uma formulação de agrochemical caracterizada dentro que o material de microencapsulated é usado em uma suspensão de cápsula de agrochemical, isto é formulação de CS ou uma suspensão de cápsula e suspensão concentram formulação de ZC ou uns grânulos de dispersable de água, isto é formulação de WG, isto é.

28. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 1, *caracterizada* dentro que o clomazone de herbicida é microencapsulated para formar uma suspensão de cápsula e esta suspensão de cápsula é formulada junto com uma suspensão concentre de metazachlor para dar uma ZC tipo formulação de metazachlor e clomazone.

29. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 1, *caracterizada* dentro que o microcapsules estão presentes em qualquer tipo de formulação satisfatório para uso agrícola.

30. "Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada", de acordo com reivindicação 1, *caracterizada* dentro que eles são usados para microencapsulation de combinações farmacêuticas ou medicinais, retardants de chama, materiais de mudança de fase, materiais de thermosetting, tintas, catalisadores,.

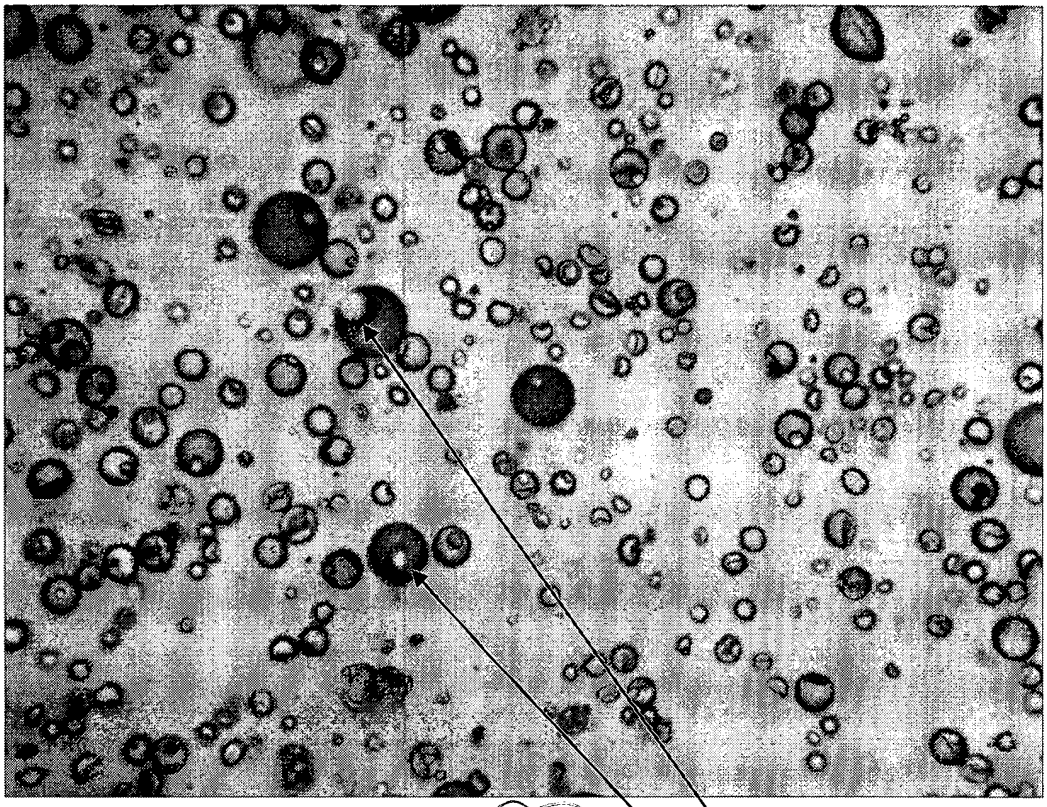


FIG.1

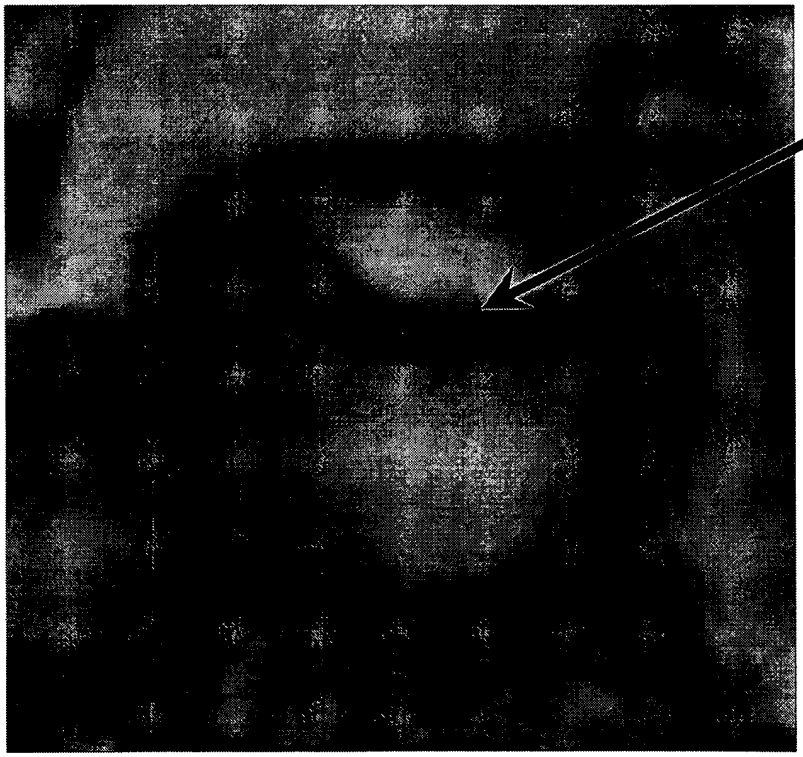



FIG. 2

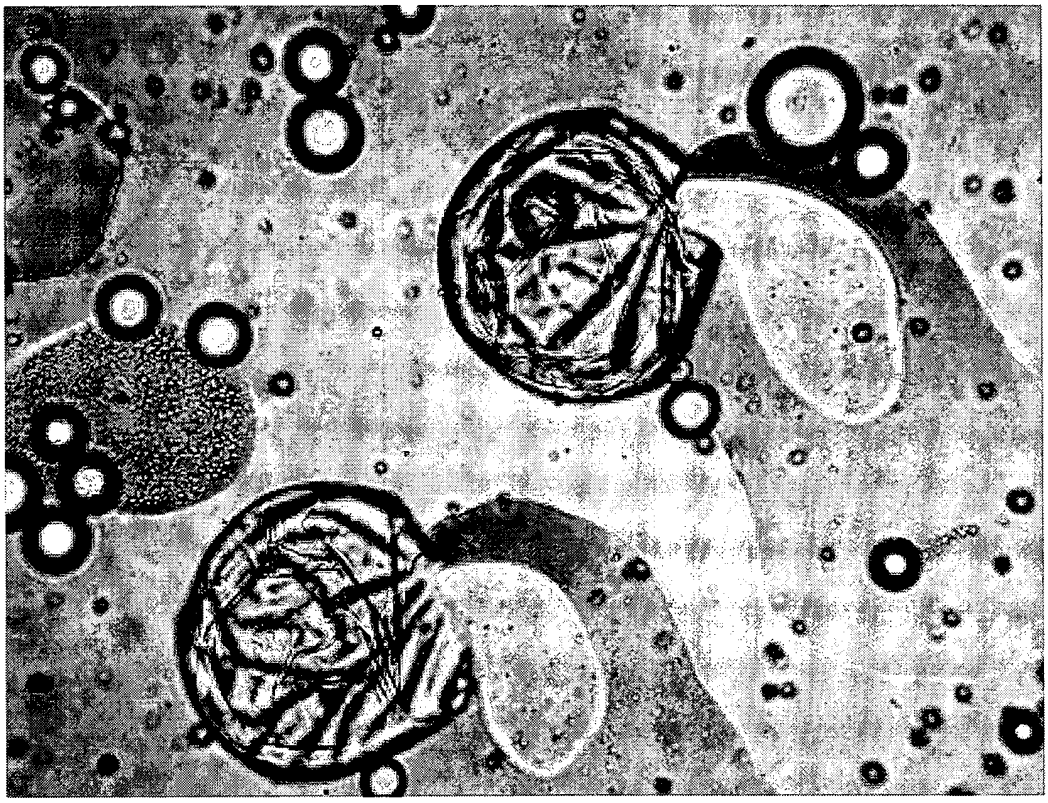


**FIG. 3**

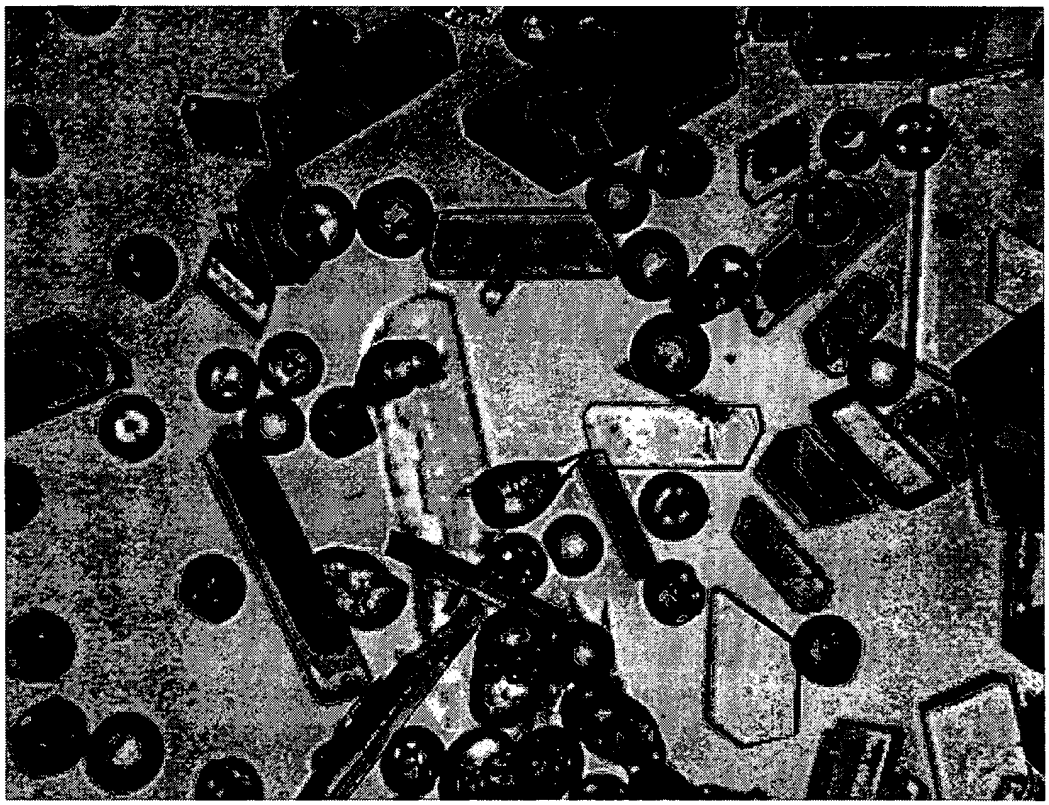


FIG. 4

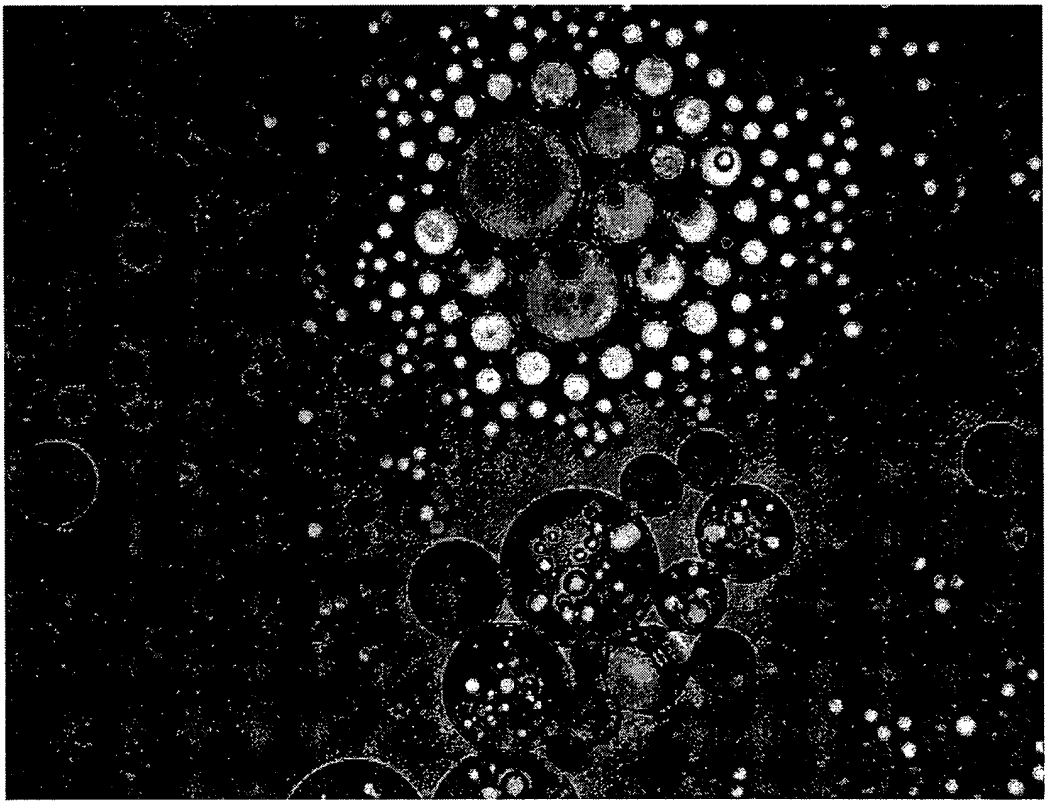


**FIG. 5**

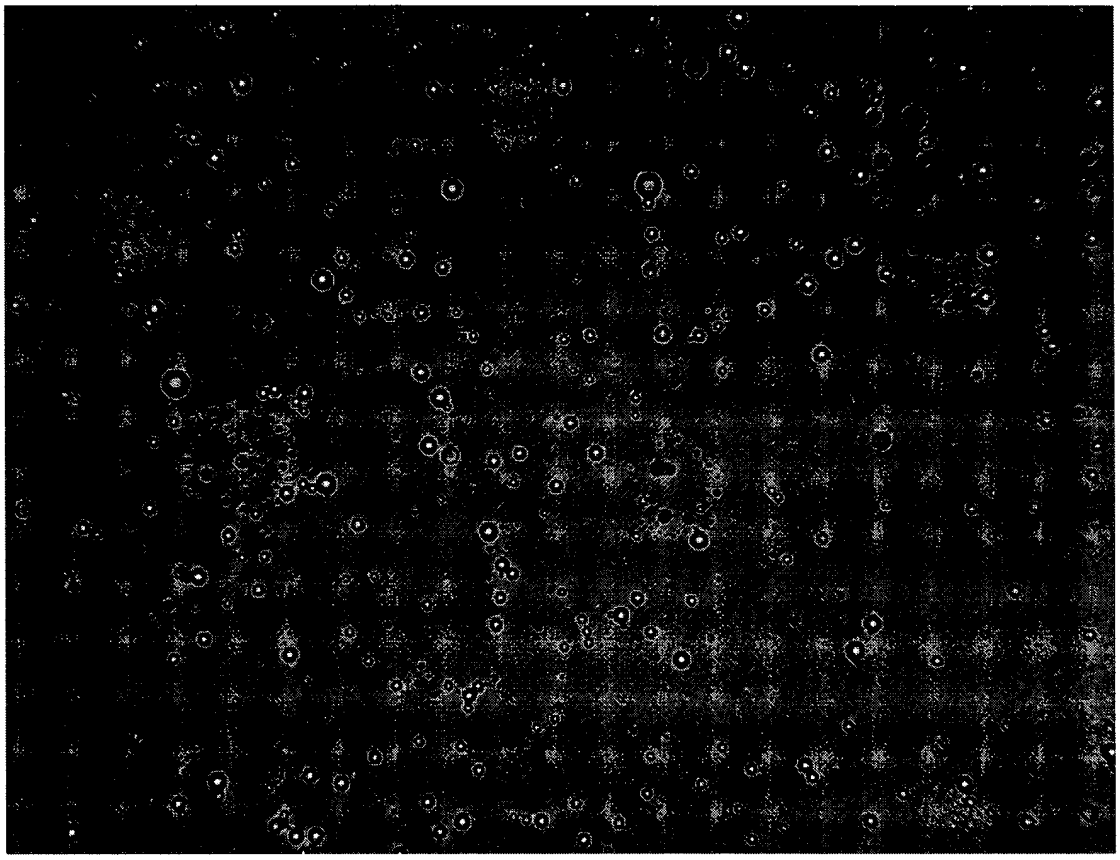


FIG. 6

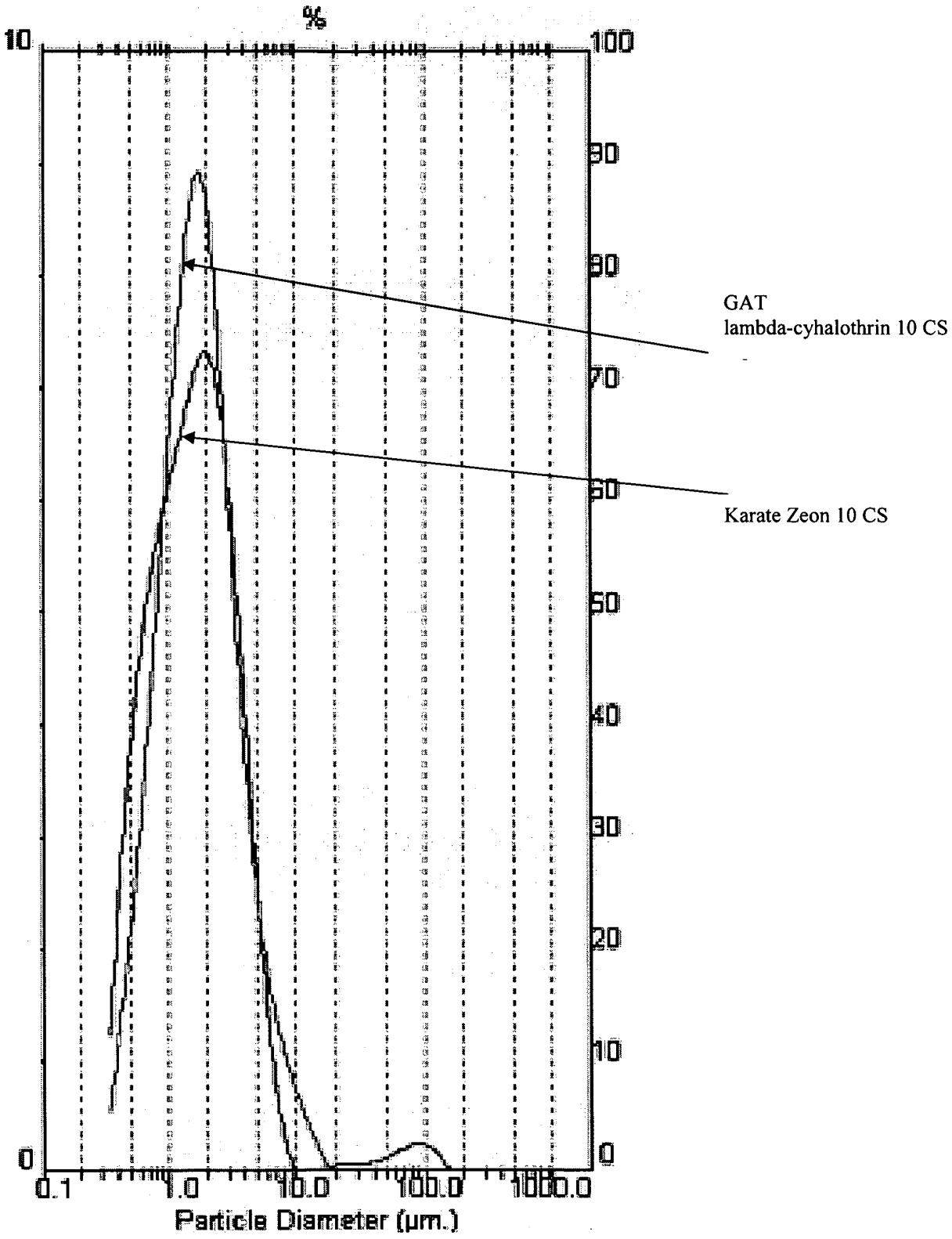

%
10
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0.1
1.0
10.0
100.0
1000.0
Particle Diameter (µm.)
GAT
lambda-cyhalothrin 10 CS
Karate Zeon 10 CS

FIG. 7

**FIG. 8**. Liberte taxa de formulações de suspensão de cápsulas de lambda-cyhalothrin a 10 g/L

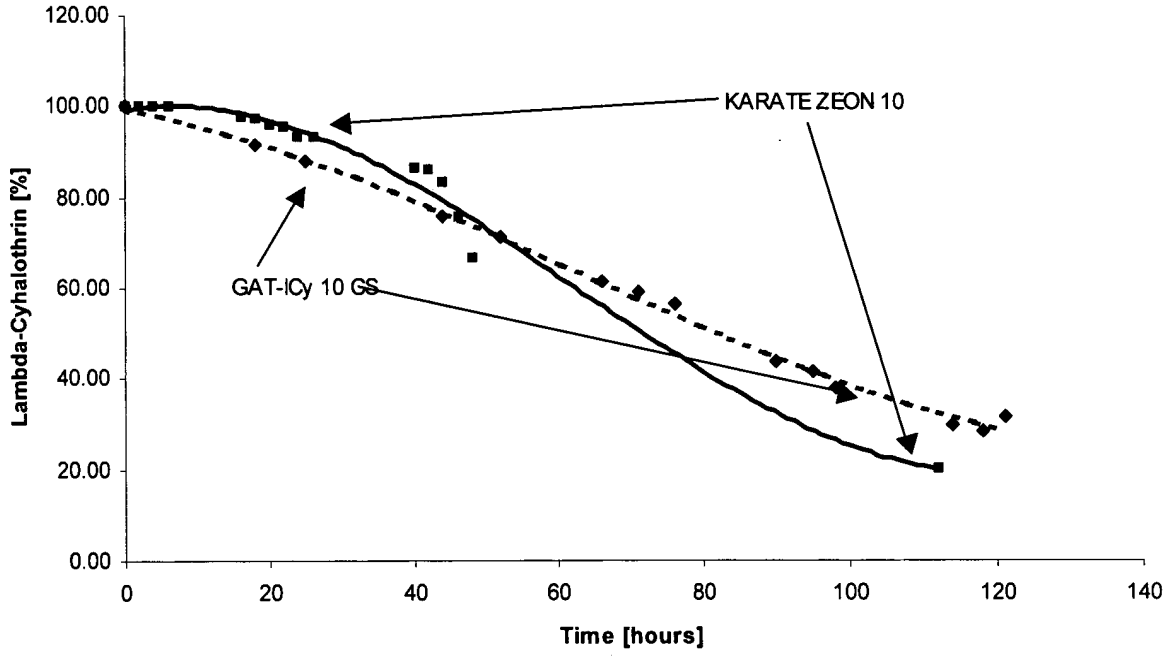
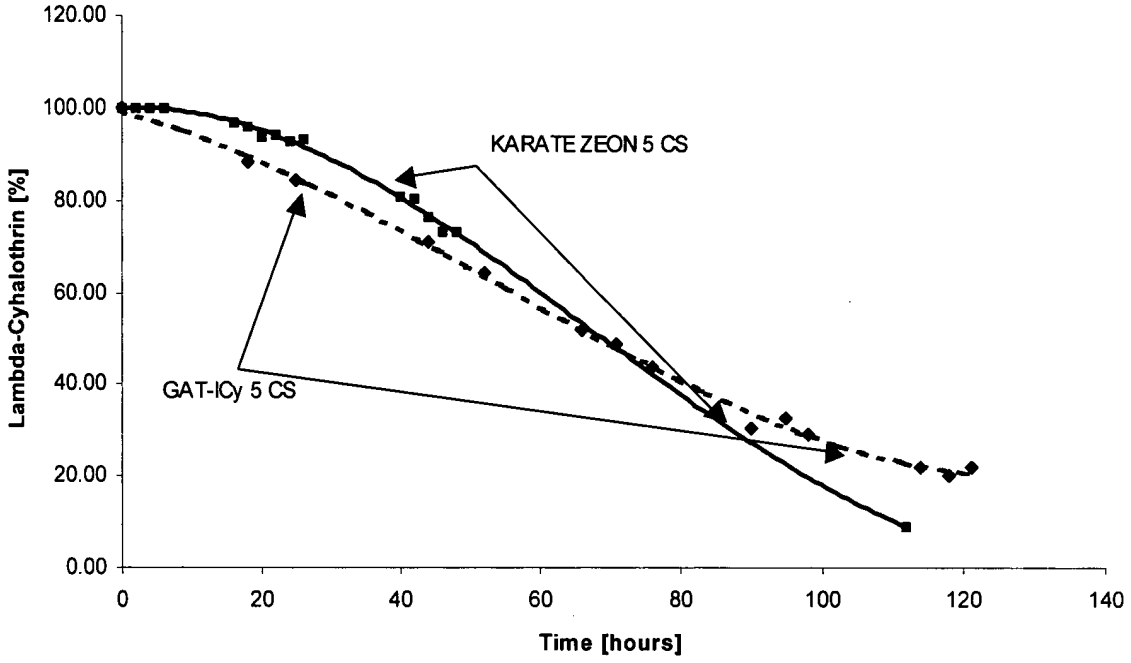


**FIG.9**. Liberte taxa de formulações de suspensão de cápsulas de lambda-cyhalothrin a 5 g/L.



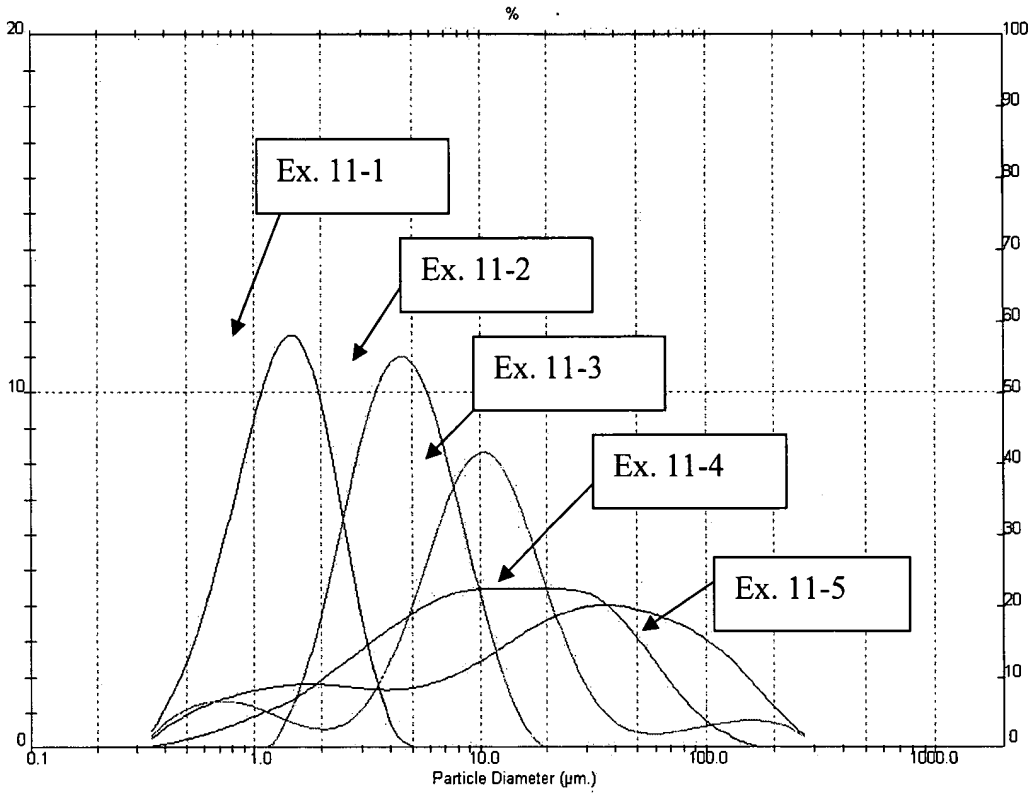

%
20
10
0
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Ex. 11-1
Ex. 11-2
Ex. 11-3
Ex. 11-4
Ex. 11-5
0.1
1.0
10.0
100.0
1000.0
Particle Diameter (μm.)

**FIG. 10**

**FIG.11**. Tamanho de partícula de Metazachlor 250.0 g/L + Clomazone 33.3 g/L ZC - Metazachlor 250.0 g/L + Clomazone 33.3 g/L ZC

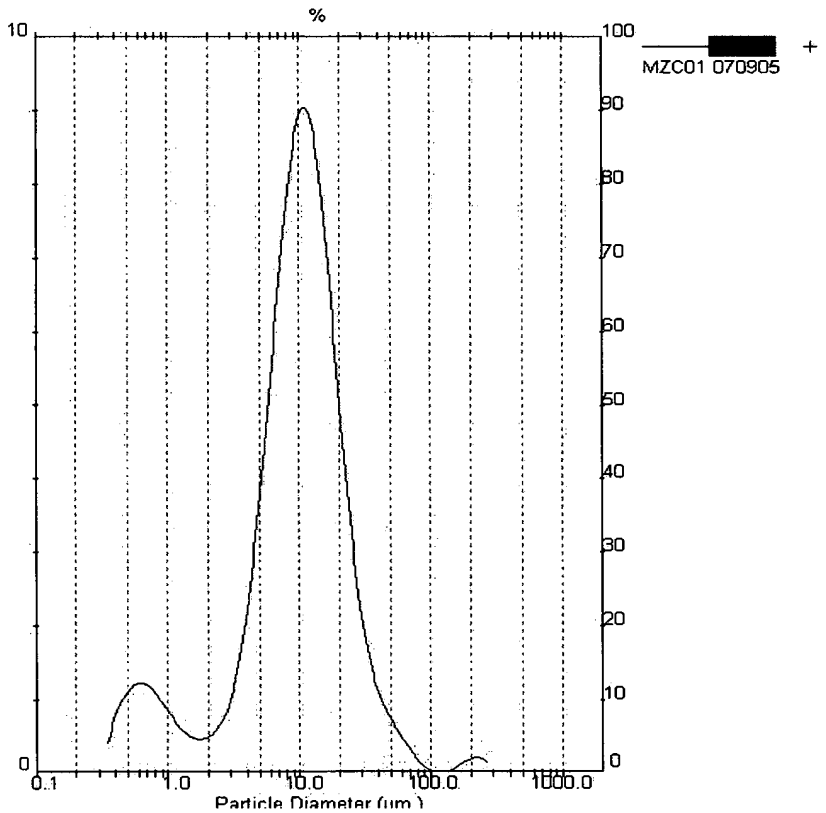


**FIG. 12** - Viscosidade de Metazachlor 250.0 g/L + Clomazone 33.3 g/L ZC - Metazachlor 250.0 g/L + Clomazone 33.3 g/L ZC (MZC02 070905)

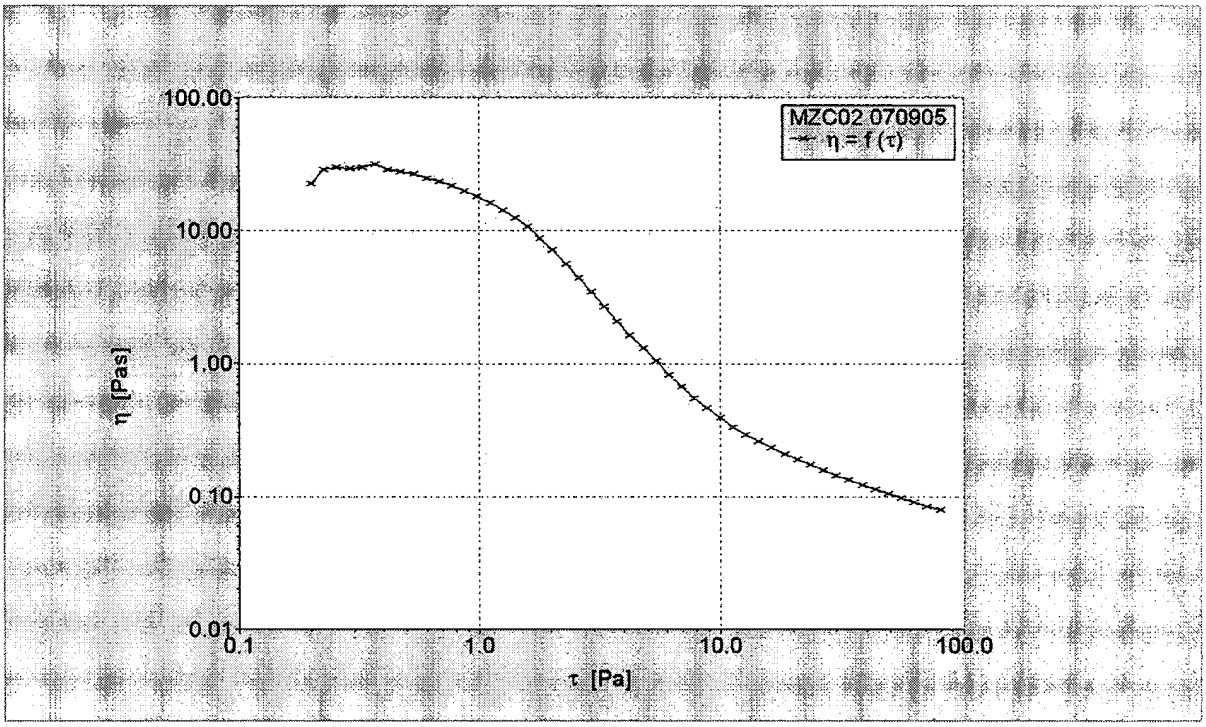
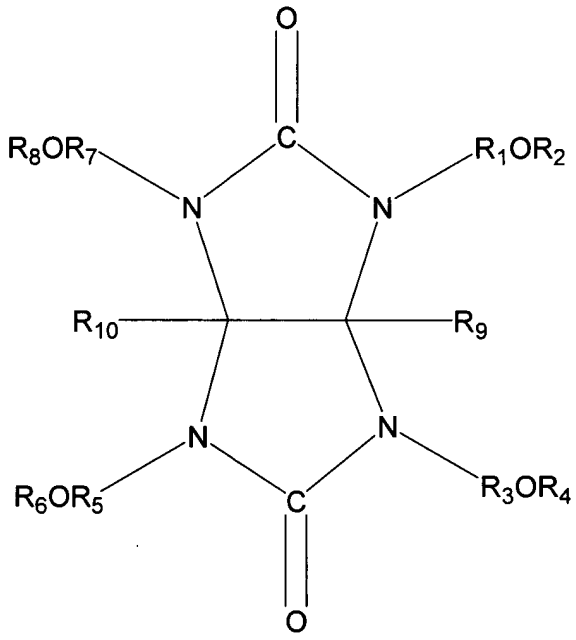


**FIG.13**. Derivado de carbamide de acetileno



# RESUMO

"Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada"

"Microcapsulas com Polímeros Acetilenos Carbamide-Polyeurea e decorrentes Formulações para Liberação Controlada" sendo a presente invenção se tratar de um processo de polimerização de Interfacial alternativo de microencapsulation, microcapsule produziu disso, agrochemlcals de microencapsulated, pharmaceuticals, catalisadores e materiais de transferência de fase, e formulações disso, por meio de microcapsules e começando materiais com a participação de derivado de carbamide de acetileno na estrutura final do microcapsules' parede.